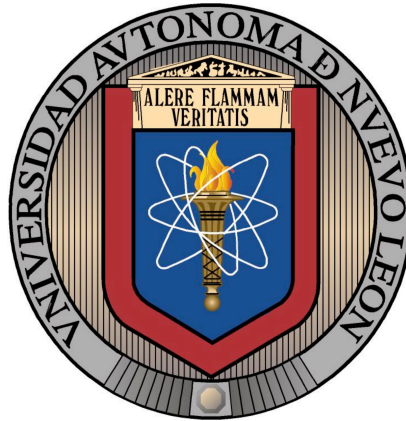


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE PbTe”

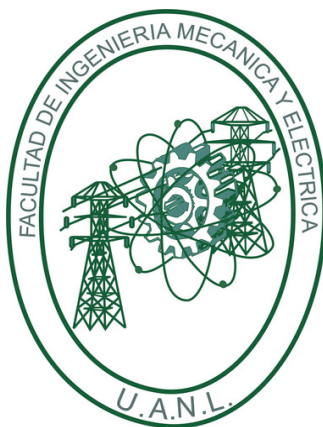
Por

ING. DIANA FABIOLA GARCÍA GUTIÉRREZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN
CIENCIAS de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en
Materiales.

MARZO. 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE PbTe”

Por

ING. DIANA FABIOLA GARCÍA GUTIÉRREZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN
CIENCIAS de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en
Materiales.

MARZO. 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELECTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **“Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras de PbTe”** realizada por la alumna **Diana Fabiola García Gutiérrez** con número de matrícula **0929237** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez

Asesor

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

Co-asesor

Dr. Fco. Servando Aguirre Tostado

Revisor

Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de estudios de posgrado

Cd. Universitaria

Marzo 2012

Con amor a mi esposo

Francisco Javier Garza Méndez

Agradecimientos

Gracias a Dios que me guía.

*Gracias a mi esposo Francisco Javier Garza Méndez quien me inspira, me apoya,
quien es mi amigo y mi compañero.*

*Gracias a mi hijo Abraham Garza García que día con día me da lecciones de vida, me
demuestra que con voluntad y esfuerzo todo es posible, que no necesitamos más de lo
que tenemos para ser felices y que todo sale mejor cuando somos nosotros mismos.*

*Gracias a mis padres Abraham García Garay y María Cristina Gutiérrez Morales por
todo lo que he aprendido de ellos, por cuidar de mi hijo como si fuera suyo.*

Gracias a mis hermanas y hermanos.

Gracias a mis amigos y profesores.

*Gracias a mi asesor el Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez por su sencillez y su
trato siempre amable, por todo el apoyo y la paciencia que me ha brindado.*

*Gracias a mi coasesora la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y a mis compañeros y
amigos Alan Gerardo Moreno Valdéz y Mario Tadeo Treviño González.*

*Gracias a la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería
Mecánica y Eléctrica y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca que
me fue otorgada y por proporcionar a la comunidad en general los medios y
oportunidades de estudio y de desarrollo de ciencia y tecnología.*

ÍNDICE

Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 Introducción a las nanopartículas	3
1.1.1 Leyes de escalamiento aplicadas a la nanotecnología	4
1.1.2 Energía Superficial	6
1.1.3 El potencial químico	8
1.1.4 Principios y mecanismos de estabilización de nanopartículas	9
1.1.4.1 Estabilización electrostática	10
1.1.4.2 Estabilización estérica	11
1.1.4.3 Estabilización electrostérica	12
1.1.5 Mecanismos de nucleación y crecimiento	13
1.1.5.1 Aspectos físicos de la formación de nanopartículas	13
1.1.5.2 Métodos de síntesis de nanopartículas	16
1.2 Materiales semiconductores	18
1.2.1 Nanopartículas de materiales semiconductores	22
1.2.2 Sistema PbTe	23
1.2.3 Nanoestructuras de PbTe	26
1.3 Hipótesis	28
1.4 Objetivo general	28
1.5 Objetivos específicos	28
 CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Síntesis de nanopartículas de PbTe	29
2.1.1 Materiales	29
2.1.2 Diseño de experimentos	29
2.1.3 Descripción de la síntesis de nanopartículas de PbTe	30
2.1.4 Extracción de nanopartículas de PbTe	33
2.2 Caracterización de nanopartículas de PbTe	34
2.2.1 Caracterización mediante MET	34
2.2.2 Caracterización mediante UV-VIS-NIR	35
2.2.3 Caracterización mediante FT-IR	36

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de la variación del tiempo de crecimiento en la síntesis de nanopartículas de PbTe	40
3.2 Efecto de la variación de la relación Pb/Te en la síntesis de nanopartículas de PbTe	46
3.3 Efecto de la variación de la molaridad (M) del plomo en el oleato y la relación Pb/Te en la síntesis de nanopartículas de PbTe	50
3.4 Efecto de la variación de la relación AO/Pb en la síntesis de nanopartículas de PbTe	60
3.5 Estudios ópticos realizados a nanopartículas de PbTe	62
3.6 Estudio del agente protector	63
3.7 Mecanismo de crecimiento propuesto	67

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones	71
4.2 Recomendaciones	73

APÉNDICE “A” TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Introducción a las técnicas de caracterización	74
Microscopía electrónica	75
Microscopio electrónico de transmisión (MET)	80
Técnicas espectroscópicas	83
Ultravioleta-visible-cercano infrarrojo (UV-VIS-NIR)	83
Transformada de Fourier-Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	84

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
-----------------------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS	88
-------------------------	----

ÍNDICE DE ECUACIONES	89
-----------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS	90
--------------------------	----

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de nanopartículas de telurio de plomo (PbTe). El PbTe es un semiconductor muy importante para la conversión de energía termoeléctrica, muy usado también para la fabricación de dispositivos de luz infrarroja e interruptores ópticos; además, hoy en día es ampliamente estudiado para posibles aplicaciones en celdas solares [1-5]. Se realizó un estudio del efecto que tiene el variar las condiciones de síntesis como la cantidad de agente protector (Ácido Oleico) y la molaridad del Plomo (Pb) en el precursor del plomo, así como también del efecto que tiene en las nanopartículas de PbTe y el variar las concentraciones de los materiales precursores de plomo (Pb) y telurio (Te).

Se utilizó un método de síntesis en solución que es de los más comunes para la obtención de materiales semiconductores a escala nanométrica. La caracterización se llevó a cabo utilizando las técnicas de Espectrofotometría de Infrarrojo (FT-IR), Espectrofotometría del UV-Visible-Cercano Infrarrojo (UV-Vis-NIR) y por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Se obtuvieron nanopartículas de PbTe con diferentes morfologías entre las que destacan esferas y cubos. Todas las nanopartículas sintetizadas mostraron una composición química no estequiométrica. Para uno de los casos de estudio esta composición fue aproximadamente de 65 % atómico de plomo y 35 % atómico de telurio, mientras que para los otros dos casos de estudio la composición observada fue de aproximadamente 60 % atómico de plomo y 40 % atómico de telurio. Se observó que la estructura cristalina tipo sal de roca (FCC) es la estructura más estable para este material, bajo las condiciones de reacción estudiadas. Se observó también la dependencia de la morfología con el tiempo de crecimiento; la evolución morfológica de la nanopartícula al aumentar el tiempo de reacción va de esférica o cuasiesférica a cúbica.

Por otra parte, de los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se obtuvo evidencia de que durante el proceso de reacción, una parte del plomo se reduce a Pb^0 y se llegó a la conclusión de que éste plomo metálico participa en el proceso de crecimiento de las nanopartículas. Se obtuvo además la composición química del agente protector de las nanopartículas, observándose que éste se compone de átomos de carbón y de plomo, lo cual sugiere que el agente protector de las nanopartículas es el oleato de plomo, el cuál también afecta en los resultados de composición química y en los estudios ópticos realizados a las nanopartículas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción a las nanopartículas

Un material nanoestructurado es aquel en el que una o más de sus dimensiones se encuentra dentro de la escala nanométrica (1-100 nm) [6]. Algunos ejemplos de estos materiales son las nanopartículas [1], los nanobastones ó "nanorods" [3], los nanoalambres [5], los nanotubos [7], etc. (Figura 1). Dentro de estas nanoestructuras destacan las nanopartículas, por la atención que han recibido por parte de la comunidad científica y por sus aplicaciones actuales y posibles a futuro.

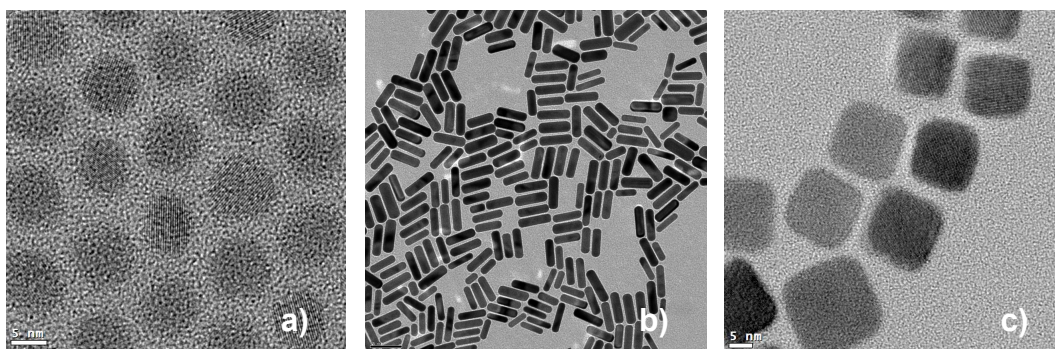


Figura 1 Ejemplos de morfologías de nanoestructuras. a) nanopartícula, b) nanobastón y c) nanocubos.

1.1.1 Leyes de escalamiento aplicadas a la nanotecnología

Para un material, sólido o líquido, el hecho de pasar de la escala macroscópica a la mesoscópica implica un cambio en sus propiedades físicas y químicas, por ejemplo, la plata en la escala nanométrica tiene propiedades antibacteriales [8], y los materiales semiconductores se vuelven aislantes [2] debido a los denominados “efectos de confinamiento cuántico”. Algunos otros materiales tienen cambios radicales en propiedades como dureza y temperatura de fusión, las cuales pueden aumentar o disminuir, respectivamente, de manera considerable al pasar a la escala nanométrica [21].

Algunas de las propiedades de los materiales que cambian al pasar a la escala nanométrica son:

Solubilidad: La presión P de una gota, y por extensión, la solubilidad de una nanopartícula, se incrementa al disminuir el radio r , de acuerdo con la ecuación de Kelvin (1).

$$k_B T \ln(P/P_0) = 2\gamma v / r \quad (1)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, P_0 la presión de vapor, γ es la tensión superficial y v el volumen molecular [6].

Presencia de impurezas: Si p es la probabilidad de que un átomo sea substituido por una impureza, la probabilidad de que haya exactamente k impurezas entre n átomos es:

$$b(k; n, p) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (2)$$

donde $q=1-p$. Si el producto de $np=\lambda$ es de tamaño moderado (~ 1), la distribución se puede simplificar a:

$$b(k; n, p) \approx \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = p(k; \lambda) \quad (3)$$

la aproximación de Poisson a la distribución binomial. Por lo tanto, entre más pequeña sea una partícula, la probabilidad de ser libre de defectos aumenta [6].

Niveles de energía electrónicos: los materiales en escala nanométrica constituyen una nueva clase de súper redes o súper átomos, esto da lugar a sub-bandas con energía (4):

$$E_n(k) = E_n^{(0)} + \hbar^2 k^2 / (2m^*) \quad (4)$$

donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel energético n , k es el número de onda, y m^* la masa efectiva del electrón, la cual depende de la estructura de bandas del cristal o red donde se encuentre el electrón [6].

Confinamiento de electrones: El radio de Bohr r_B está dado por:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2 m^* \pi} \quad (5)$$

donde \hbar es la constante de Planck, m^* es la masa efectiva del electrón, e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica estática relativa de semiconductores [8], y los valores típicos de este radio de Bohr van de unos cuantos a unos cientos de nanómetros. Es posible crear partículas que su radio sea menor al radio de Bohr. En este caso la separación entre los niveles de energía de los electrones se incrementan, y, al aumentar el grado de confinamiento, es mayor la separación. Por lo tanto al disminuir el tamaño de la nanopartícula, tanto que r sea comparable, o menor, a r_B , se reflejará en un corrimiento en la banda de absorción óptica. A este fenómeno se le conoce como "quantum size effect", o efecto cuántico de tamaño, y a las nanopartículas con esta propiedad se les conoce como "quantum dots" o puntos cuánticos [6].

Ferromagnetismo: Se ha descubierto que al sintetizar nanopartículas de sustancias ferromagnéticas, cuando éstas llegan a un tamaño, particularmente

en las decenas de nanómetros, la sustancia aún presenta una gran susceptibilidad magnética en presencia de algún campo externo, pero le falta el magnetismo remanente característico del ferromagnetismo. A este fenómeno se le conoce como superparamagnetismo [6].

Conductividad Eléctrica: Estados localizados con interacciones coulómbicas no pueden tener una densidad de estados finita en el nivel de Fermi, lo que tiene importantes consecuencias para el transporte de electrones en un nanomaterial o nanopartícula. Si el tamaño del material conductor es significativamente menor que el camino libre medio del electrón entre colisiones, este puede atravesar el conductor balísticamente, y la resistencia es $h/(2e^2)$ por sub-banda, independientemente de los parámetros del material [6].

1.1.2 Energía superficial

Una de las principales características de los nanomateriales o nanoestructuras, es que éstos tienen en la superficie una gran cantidad de átomos por unidad de volumen, por lo cual, éstas poseen una alta energía superficial. El total de la energía superficial crece al aumentar el área superficial, por lo que esta es totalmente dependiente de las dimensiones del material. Por ejemplo, cuando las partículas disminuyen su tamaño de la escala de centímetros a la escala de nanómetros, su área superficial y su energía superficial se incrementa siete órdenes de magnitud. Esta particularidad hace a las nanopartículas termodinámicamente inestables o metaestables [9], por lo que más adelante se describirán los procesos para la estabilización de nanopartículas.

La energía superficial, γ , por definición, es la energía requerida para crear una unidad de área de superficie nueva:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P} \quad (6)$$

donde A es el área superficial y G la energía libre de Gibbs, (n_i, T, P) se refiere al número de moles, temperatura y presión, los cuales permanecen constantes. Si consideramos separar un material sólido rectangular en dos piezas como se ilustra en la figura 2, en las dos nuevas superficies creadas, cada átomo está localizado en un medio ambiente asimétrico, y se moverá hacia el interior debido a los enlaces rotos en la superficie. Se requiere de una fuerza extra para regresar a los átomos a su posición original, tal superficie es ideal y se le llama superficie singular. Para cada átomo en una superficie singular, la energía requerida para regresarlo a su posición original, será igual al número de enlaces rotos, N_b , multiplicado por la mitad de la fuerza de enlace, ε , por lo tanto la energía superficial está dada por:

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a \quad (7)$$

donde ρ_a es la densidad atómica superficial, el número de átomos por unidad de área en la nueva superficie [9].

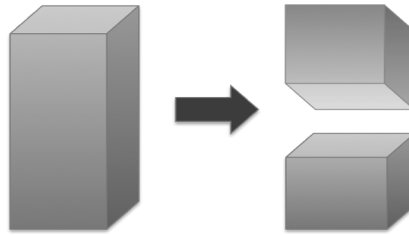


Figura 2 Representación esquemática de la formación de dos nuevas superficies al romper un sólido rectangular en dos piezas.

La termodinámica nos dice que todo sistema tiende a su estado de mínima energía, por lo que los nanomateriales y nanoestructuras, en general, sólidos o líquidos, mostrarán una tendencia a minimizar el total de su energía superficial. Existen mecanismos para reducir la energía superficial, que pueden ser a nivel atómico o a nivel superficial, entre estos podemos mencionar los siguientes: relajación superficial, reestructuración superficial, adsorción superficial, a nivel de la nanoestructura o a nivel del sistema. Podemos utilizar la ecuación siete para estimar la energía superficial de varias facetas de un cristal dado, aunque

muchas nanopartículas se forman por métodos en solución a temperaturas elevadas y su forma es esférica, por lo cual no forman ninguna faceta [9].

Dentro de los mecanismos para minimizar la energía superficial podemos mencionar, la coalescencia, el crecimiento Ostwald ripening y la aglomeración (figura 3), los cuales son indeseables al fabricar nanopartículas, sobre todo cuando se necesita tener el control en tamaño y en morfología de éstas.

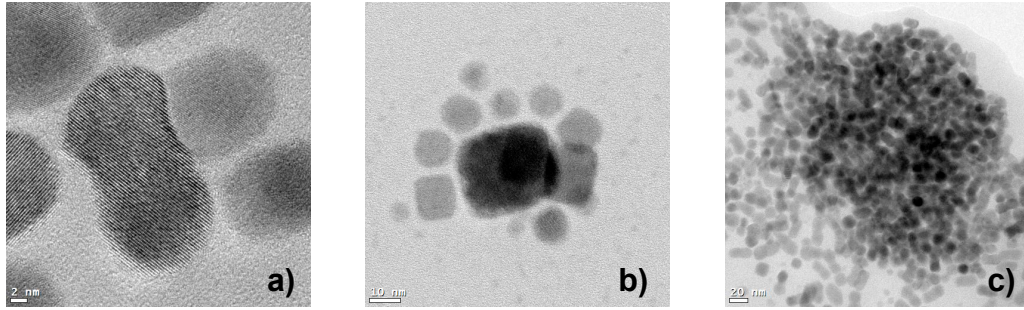


Figura 3 Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe; a) Después de coalescer, b) Crecimiento de nanopartículas por el mecanismo de Ostwald ripening y c) Aglomeración.

1.1.3 El potencial químico.

En una nanopartícula, las propiedades de los átomos que se encuentran en la superficie difieren de los que se encuentran al interior de ella, porque éstos cuentan con un menor número de enlaces que los ligan a sus vecinos más próximos. La ecuación de Young-Laplace (8) describe el potencial químico de un átomo en una superficie esférica con respecto a una superficie infinita plana [9].

$$\Delta\mu = 2\gamma\frac{\Omega}{R} \quad (8)$$

$\Delta\mu$ es el cambio en el potencial químico, γ es la energía superficial, Ω el volumen atómico y R es el radio de una partícula. Cuando se estudia un sistema coloidal el potencial químico es muy importante ya que afecta la solubilidad y la estabilidad de éste. Asumiendo que no hay un cambio entre dos partículas diferentes, el cambio en el potencial químico de un átomo

trasladándose de una superficie esférica de radio R_1 hacia una de radio R_2 está dado por (9):

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (9)$$

Esta ecuación no debe confundirse con la ecuación de Young-Laplace (8). Dependiendo del proceso y de las aplicaciones, el proceso de Ostwald ripening puede tener una influencia positiva o negativa en el material resultante, todo depende de las condiciones de operación del proceso, aunque para la mayoría de los materiales sintetizados es indeseable [9].

1.1.4 Principios y Mecanismos de Estabilización de Nanopartículas

El control de tamaño en la síntesis de nanopartículas es un proceso impulsado por la cinética, donde la relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento es responsable del tamaño final de la nanopartícula [10]. Las nanopartículas se caracterizan por su alta energía superficial; tienen un gran número de átomos en su superficie con enlaces no compensados, por esta razón, si no se utiliza un mecanismo de estabilización durante el proceso de fabricación de nanopartículas, éstas fácilmente tenderán a formar aglomerados, que después no podrán ser dispersados, y una vez que se da el proceso de aglomeración, éste es irreversible.

Existen dos mecanismos de estabilización: estabilización electrostática y estabilización estérica, aunque puede darse una combinación de ambos y se le conoce como estabilización electrostérica, figura 4.

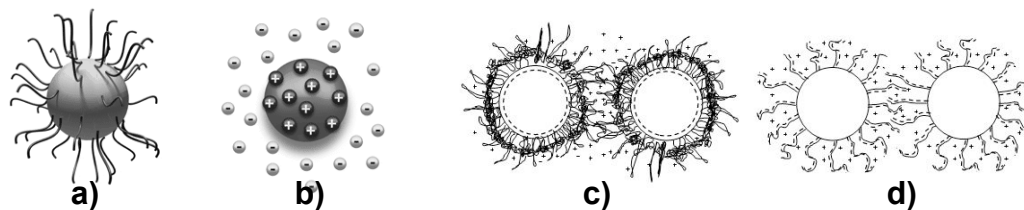


Figura 4 Representación esquemática del proceso de estabilización a) estérico, b) electrostático, c) y d) electrostérico.

1.1.4.1 Estabilización electrostática [9]:

Cuando un sólido se forma en un solvente polar o en una solución de electrolito, se desarrollará una carga superficial por alguno o varios de los siguientes mecanismos:

- Adsorción preferencial de iones.
- Disociación de especies cargadas.
- Sustitución isomórfica de iones.
- Acumulación o pérdida de iones
- Adsorción física de especies cargadas.

Cuando la densidad de carga en la superficie de un sólido ha sido establecida, habrá una fuerza electrostática entre la superficie del sólido y las especies cargadas. El control de la distribución de la carga estará regulado por la combinación de las siguientes fuerzas:

- Fuerzas coulómbicas o electrostáticas.
- Fuerzas entrópicas o de dispersión.
- Movimiento Browniano.

Otro tipo de fuerza que tiene influencias durante la estabilización electrostática, sobre todo si se estabilizan partículas de tamaños menores a micrómetros, son las fuerzas de atracción de Van der Waals, cuando el efecto de la gravedad es insignificante.

La estabilización electrostática tiene ciertas limitantes, que son:

- Es un método cinético de estabilización.
- Sólo puede aplicarse en sistemas diluidos.
- No se aplica a electrolitos sensibles.
- Es casi imposible redispersar las partículas aglomeradas.
- No se puede usar en sistemas en los que hay varias fases presentes.

1.1.4.2 Estabilización estérica [9]:

A este mecanismo de estabilización también se le conoce como estabilización polimérica, debido a que se hace uso de solventes orgánicos; los cuales actúan recubriendo las nanopartículas, es decir, el polímero se adsorbe sobre la superficie de la nanopartícula, impidiendo que éstas sigan creciendo y que se aglomeren unas con otras, tiene ciertas ventajas por encima de la estabilización electrostática que son:

- Es un método de estabilización termodinámico, por lo que las nanopartículas son siempre redispersables.
- Se pueden utilizar altas concentraciones.
- No es sensible a electrolitos.
- Se puede aplicar a sistemas con varias fases.

Estas son algunas de las razones por las que es uno de los métodos más utilizados para la estabilización de nanopartículas. Los solventes y polímeros que se utilizan se pueden clasificar como solventes acuosos y no acuosos. Otra manera de clasificarlos es por su capacidad de intercambiar protones y se les conoce como solventes próticos y apróticos; un solvente prótico es aquel que puede intercambiar protones (metanol, CH_3OH , y etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); y solvente aprótico es aquel que no puede intercambiar protones (C_6H_6). Cabe mencionar que no todos los polímeros se pueden solubilizar en un solvente, y por lo tanto no pueden utilizarse para la estabilización de nanopartículas. Un buen solvente

es aquel que tiende a expandirse para minimizar la energía libre de Gibbs del sistema [9].

La interacción del polímero con la superficie del sólido puede ser de dos formas; formando enlaces químicos con los iones o átomos de la superficie del sólido o mediante una adsorción física débil [9], figura 5.

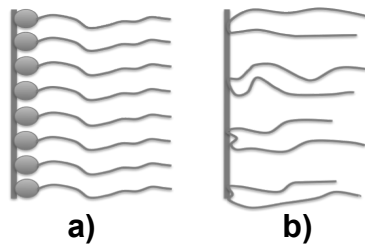


Figura 5 Representación esquemática de la adsorción del polímero en la superficie sólida; a) formando enlaces y b) adsorción física débil.

También existe una mezcla entre la estabilización estérica y la electrostática, pero para su estudio, ésta se refiere más bien como estabilización electrostática [9].

1.1.4.3 Estabilización electrostérica [9]:

La estabilización electrostérica es el resultado una combinación de las estabilizaciones estérica y electrostática como se muestra en la figura 4 incisos c y d. Cuando el polímero se adhiere a la superficie de una partícula cargada, se forma una capa de polímero y además un potencial eléctrico adyacente a la superficie sólida se conserva. Cuando dos partículas se aproximan entre sí, tanto la repulsión electrostática y la restricción estérica evitarían la aglomeración.

1.1.5 Mecanismos de nucleación y crecimiento

Las nanopartículas se encuentran dentro de la clasificación 0-Dimensional y para obtenerlas existen dos métodos, el denominado **"Top Down"** que nos lleva a las nanopartículas partiendo de un nivel macro y reducir el tamaño hasta la escala nanométrica (<100 nm). Algunos ejemplos de esta metodología son el método de molienda [11], el método de desgaste iónico del material [12] y mediante métodos de litografía [13]. Este método tiene como desventajas que durante el proceso se generan muchas impurezas y no se tiene un buen control del tamaño y morfología de las nanopartículas. El **"Bottom up"** por otro lado, parte desde el nivel atómico o iónico de los materiales hasta alcanzar los nanómetros en tamaño de partícula. Es un proceso de cristalización. En este método se generan una menor cantidad de defectos, se obtiene una composición más homogénea y hay un mayor control en el tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo, se han sintetizado nanopartículas de diversos materiales mediante nucleación homogénea [14]; líquido o vapor, nucleación heterogénea sobre sustratos [15], segregación de fase [16] y por reacciones químicas en un medio confinado [1-4].

1.1.5.1 Aspectos físicos de la formación de nanopartículas

En un proceso de nucleación homogénea una solución con soluto excediendo la solubilidad o la supersaturación posee una alta energía libre de Gibbs; la energía total del sistema se reducirá mediante la segregación de soluto de la solución. Esta disminución de la energía libre de Gibbs es la fuerza impulsora para la nucleación y el crecimiento. El cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida, ΔG_v , depende de la concentración del soluto:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln(C / C_0) = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (10)$$

donde C es la concentración de soluto, C_0 es la concentración de equilibrio o solubilidad, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico y σ es la supersaturación definida por $(C-C_0)/C_0$. Sin supersaturación ($\sigma=0$), ΔG_v , es cero, y por lo tanto no ocurriría nucleación [9]. Asumiendo un núcleo esférico con radio r , el cambio en la energía de volumen libre, $\Delta\mu_v$, se puede describir como:

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (11)$$

Esta disminución de energía se compensa con la introducción de la energía superficial, acompañada de la formación de una nueva fase [9]. Esto resulta en un incremento en la energía superficial (interfacial), $\Delta\mu_s$, del sistema:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (12)$$

donde γ es la energía superficial por unida de área [9]. El cambio total del potencial químico para la formación de núcleos, ΔG , esta dado por:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (13)$$

En la figura 6 se muestra de manera esquemática el cambio en la energía de volumen libre, la energía interfacial y la energía libre total en función del radio del núcleo. Se observa que sólo se formarán núcleos estables cuando su radio exceda un tamaño crítico, el cual está representado por r^* . Núcleos con r menores a r^* volverán a disolverse en la solución para disminuir su energía libre, por otro lado núcleos con r mayores a r^* serán estables y continuarán creciendo [9].

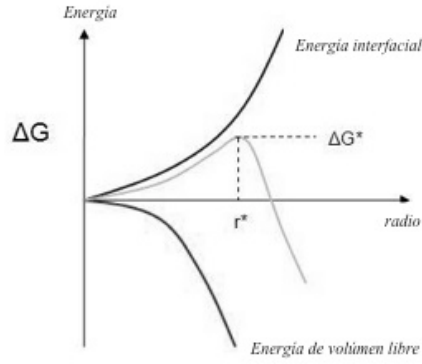


Figura 6 Representación esquemática del cambio en la energía de volumen libre [9].

No está de más mencionar que r^* también representa el menor tamaño que se podrá obtener de las nanopartículas sintetizadas [9].

A un tamaño crítico $r=r^*$, $d\Delta G/dr=0$, en este caso el tamaño crítico y la energía libre crítica, ΔG^* , se definen como:

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (15)$$

En los procesos para la obtención de nanopartículas a través de enfoque de equilibrio termodinámico se inicia con una supersaturación, sigue la nucleación y finalmente el crecimiento de partícula como se observa en la figura 7.

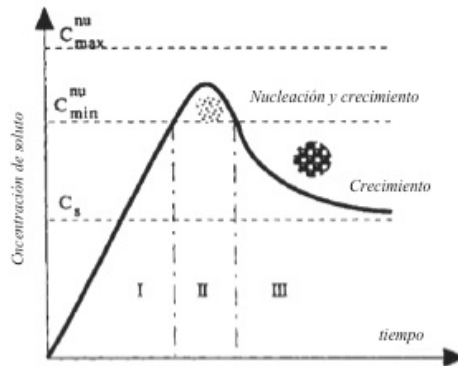


Figura 7 Representación esquemática del proceso de nucleación y subsecuente crecimiento [9].

I.- Cuando se incrementa la concentración en función del tiempo, la nucleación no sucederá aunque ésta se encuentre por encima de la solubilidad de equilibrio.

II.- La nucleación ocurre solo cuando la supersaturación alcanza un valor por encima de la solubilidad, el cuál corresponde al valor de ΔG^* definido por la ecuación (15).

III.- La concentración de soluto disminuye y los núcleos que se formaron continúan su crecimiento [9].

1.1.5.2 Métodos de síntesis de nanopartículas

Para un sin número de aplicaciones las nanopartículas deben cumplir con las siguientes características:

1. Distribución de tamaño uniforme (preferentemente es que todas las nanopartículas sean de igual tamaño).
2. Misma morfología.
3. Misma composición química y estructura cristalina.
4. Que no exista aglomeración, y si la hay, que las nanopartículas sean fácilmente redispersadas.

Algunos métodos experimentales de síntesis de sólidos cristalinos inorgánicos son: Reacción en estado sólido; método cerámico tradicional, coprecipitación [17], combustión [18], hidrotermal [4], transporte en fase vapor [19], química suave; hidrólisis [20], Sol-gel [21] y película delgada; métodos físicos (PVD) [22] y químicos (CVD) [23].

Existen otros métodos químicos para la obtención de nanopartículas, con algunas variaciones en el proceso. Por ejemplo, para la obtención de

nanopartículas metálicas se utiliza la dispersión coloidal metálica, en la que se utilizan como precursores metálicos a sales inorgánicas y complejos metálicos, un agente reductor y un polímero estabilizador.

La deposición electroquímica es otro método de síntesis que se lleva a cabo en una celda electroquímica que contiene un ánodo metálico y un cátodo que puede ser metálico o de carbón, y el electrolito consiste de una solución orgánica que servirá como estabilizadora de las nanopartículas obtenidas [9].

Las nanopartículas de materiales semiconductores son comúnmente sintetizadas mediante métodos que involucran la pirólisis de precursores organometálicos disueltos en solventes anhidros a elevadas temperaturas en atmósfera inerte y en presencia de estabilizadores orgánicos, a los que también se les conoce como agentes protectores. El agente protector es el que se encargará de ligarse a la superficie de los nanocristales por medio de enlaces covalentes o de otros tipos. Se consideran factores importantes, la temperatura de reacción, el tiempo de crecimiento, la concentración de las especies, entre otros [9]. Se utilizan algunas variaciones de éste método, por ejemplo, el agregar un segundo precursor inyectándolo rápidamente a otro que se encuentra en solución a elevadas temperaturas; "hot injection" [9]. Este método será descrito de manera más detallada, más adelante, en el capítulo de experimentación y en el de discusión de resultados.

1.2 Materiales semiconductores

Sólidos que son aislantes a $T=0$ K, pero que su energía de banda prohibida (E_g) es de tal tamaño que la excitación térmica le permita una observable conductividad a temperaturas por debajo de su punto de fusión, son llamados **semiconductores** [24].

Los semiconductores se clasifican generalmente por su resistividad eléctrica (ρ) a temperatura ambiente, con valores que están comprendidos entre los 10^{-2} y 10^9 ohm-cm, y que dependen fuertemente de la temperatura [24,25]. La resistividad es una propiedad de los materiales y ésta es una medida de la oposición de un material al paso de la corriente. Un metal conductor tiene valores de resistividad de $\sim 10^{-6}$ ohm-cm y un material aislante de $\sim 10^{22}$ ohm-cm [24].

Un material semiconductor se distingue por las siguientes características:

- 1) Tiene un band gap (E_g); también conocido como banda prohibida, se refiere así a la diferencia de energía que hay entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más elevado de la banda de valencia [25]. Una representación esquemática se presenta en la figura 8. En los semiconductores más importantes su E_g es menor a 2 eV [24].

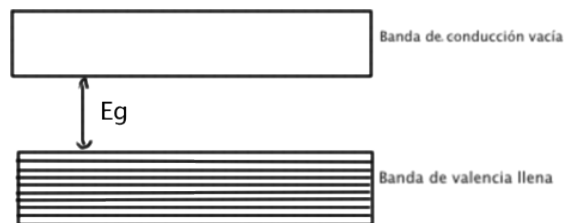


Figura 8 Imagen representativa de la energía de banda prohibida, Band gap (E_g).

2) E_g es comparable a $k_B T$; cuando se aumenta la temperatura, los electrones se excitan térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción; así los electrones de la banda de conducción, como los huecos que dejan atrás de sí en la banda de valencia, contribuyen a la conductividad eléctrica en el semiconductor [24,25], como se muestra en la figura 9. Siendo k_B la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

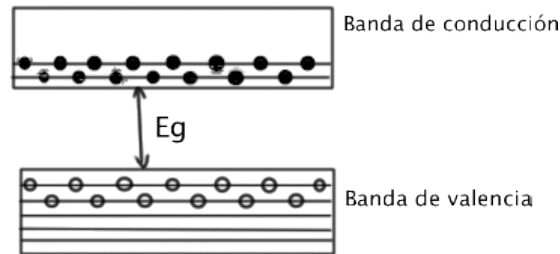


Figura 9 Representación esquemática de $E_g/k_B T$, cuando $T > 0K$

Uno de los métodos más comunes para determinar el valor de E_g es el método de absorción óptica. El umbral de absorción óptica continua a frecuencia ω_g determina la anchura de la banda prohibida, $E_g = \hbar\omega_g$ [24,25].

Los semiconductores también se dividen en dos tipos, dependiendo del tipo de band gap que presentan:

- De transición óptica directa; Es cuando un fotón es absorbido por el cristal con la creación de un electrón y un hueco [24,25]. En la figura 10 inciso a se muestra la representación esquemática de un semiconductor de band gap directo, en el que el valor mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia coinciden en el mismo valor del vector de onda, k .
- De transición óptica indirecta; cuando los bordes de la bandas de conducción y de valencia están ampliamente separadas en el espacio k , y para la creación de un par electrón hueco se requiere de un fotón con frecuencia ω_g y un fonón con frecuencia Ω [24,25], figura 10 inciso b.

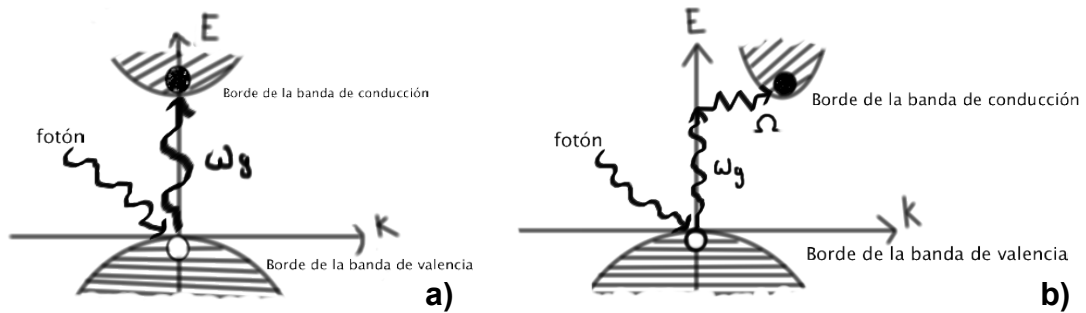


Figura 10 Representación esquemática de a) transición óptica directa y b) transición óptica indirecta.

Otra manera de clasificar a los materiales semiconductores, es considerando el mecanismo que se utiliza para incrementar su conductividad, por lo que pueden ser:

- **Semiconductores intrínsecos;** La conductividad en los metales disminuye con los incrementos de temperatura, pero en un semiconductor intrínseco sucede al contrario, ya que la conductividad aumenta con el incremento en la temperatura. Semiconductores comunes de este tipo son el Si y Ge [26].
- **Semiconductores extrínsecos;** También se les conoce como semiconductores dopados, debido a que se les adicionan pequeñas concentraciones de impurezas para elevar su conductividad [26].

Un buen ejemplo de semiconductores extrínsecos es un cristal de silicio que ha sido dopado con átomos de boro como impurezas. El boro tiene un electrón de valencia menos que el silicio dando lugar a que por cada átomo de silicio que sea sustituido por uno de boro, faltará un electrón en la banda de valencia; o sea que habrá huecos positivos en la banda de valencia, esto permitirá a los electrones cercanos a la parte superior de la banda conducir la electricidad. A este material dopado con un elemento con menor número de electrones en la banda de valencia, se le conoce como *semiconductor tipo p*, debido a que el aumento en su conductividad está relacionado con el número de huecos, de carga positiva, producidos por la impureza [26].

Si en vez de dopar el silicio con boro, lo dopamos con fósforo, elemento que contiene mayor número de electrones de valencia que el silicio, los átomos dopantes forman un conjunto de niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida, entre las bandas de valencia y de conducción. Como los átomos de fósforo tienen mayor número de electrones de valencia que el silicio esos niveles están llenos; por consiguiente hay electrones próximos a la banda de conducción y es fácil promoverlos hacia esta banda. A este tipo de materiales se les conoce como *semiconductores tipo n*, debido a que el aumento en su conductividad se debe a que hay mayor cantidad de portadores con cargas negativas (electrones) [26].

La mayoría de los dispositivos electrónicos están fabricados con semiconductores tipo n y tipo p, y algunos con combinaciones de éstos como pnp o npn, algunos otros utilizan combinaciones de tipo n o tipo p con capas metálicas y aislante para obtener las propiedades requeridas [26]. En la figura 11 se presentan algunos dispositivos basados en materiales semiconductores.

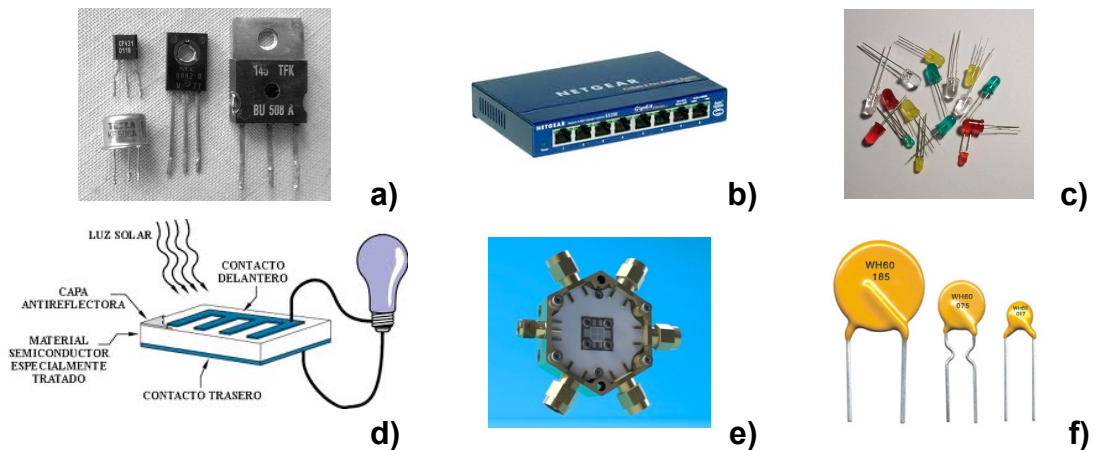


Figura 11 Imágenes representativas de dispositivos basados en materiales semiconductores: a) transistor, b) conmutador, c) diodo, d) celda fotovoltaica e) detector y f) termistor.

1.2.1 Nanopartículas de materiales semiconductores

Es importante remarcar que el cambio en las propiedades fundamentales de los materiales semiconductores a escala nanométrica está en función de su tamaño. Por ejemplo, para el CdS, su E_g puede ser ajustado de 2.5 eV (macro) a 4.5 eV (nano), la energía por encima del E_g requerida para añadir exceso de carga disminuye en 0.5 eV y su punto de fusión aumenta de 400°C a 1600°C [27].

Uno de los cambios más llamativos que tiene lugar en las nanopartículas de los materiales semiconductores, es el cambio en sus propiedades ópticas en función de su tamaño [27]. Los cambios en absorción en las nanopartículas de materiales semiconductores que se han sintetizado de los grupos II-VI y III-V tienen un E_g mayor al que presentan en escala macroscópica y esto puede dar lugar a sintonizar en una porción importante del espectro visible [27]. Como se explicó en el capítulo uno, en el apartado de confinamiento de electrones, éste fenómeno se puede representar de manera sencilla mediante la figura 12.

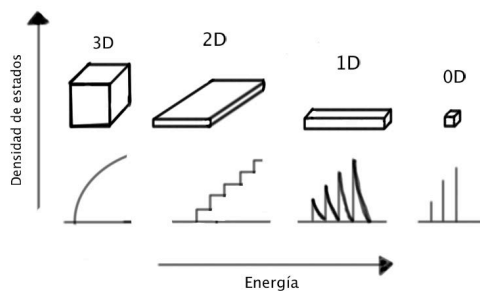


Figura 12 Representación esquemática de la densidad de estados en una banda de un semiconductor en función de su dimensión.

El confinamiento cuántico surge como resultado del cambio en la densidad de estados electrónicos y puede ser entendido considerando la relación entre la posición y el momentum de una partícula libre y una partícula confinada [27].

Para la síntesis de materiales semiconductores, en general de nanoestructuras, debido a la necesidad que se tiene de controlar las propiedades de estas, se utiliza el pasivado. En una solución coloidal el agente pasivador sirve también como estabilizador y/o agente protector [28] y en otras ocasiones es una capa externa de otro material para modificar o resaltar algunas propiedades [29].

La absorción y emisión de luz en nanocristales de semiconductores con E_g indirecto; como se mostró en la figura 10 (b), la transición del borde de la banda de valencia al borde de la banda de conducción viola la conservación del momentum, lo que termina impidiendo esta transición de manera directa; la transición ocurre, pero solo con la asistencia de un fonón. La tasa de absorción y de emisión de luz en las nanopartículas de semiconductores con E_g indirecto, sigue estando muy por debajo de la de las nanopartículas con E_g directo, sin embargo se da, pero esta transición sigue requiriendo de la asistencia de los fonones [27].

1.2.2 Sistema PbTe

El telurio de plomo (PbTe) es un material compuesto de plomo (Pb) y telurio (Te), por lo general presenta una estructura FCC (cúbica centrada en las caras) tipo sal de roca (NaCl), figura 14 [30-35] y algunas veces ortorrómbica [36-37]. Es un material semiconductor importante dentro de las energías renovables, ampliamente usado para la conversión de energía termoeléctrica debido a su baja conductividad térmica, también para la fabricación de dispositivos de luz infrarroja e interruptores ópticos. En la actualidad, está siendo ampliamente estudiado para su posible uso en celdas solares; entre otras importantes aplicaciones [1-5].



Figura 13 Imagen del mineral altaite como se encuentra en la naturaleza incrustado en roca.

Se encuentra en la naturaleza en forma de mineral Altaite, figura 13, aún así, el PbTe, así como otras sales de plomo, se obtiene mediante distintos métodos de síntesis, como lo son principalmente Síntesis Hidrotermal [4], CVD (Chemical Vapor Deposition) [23], Métodos Químicos [1-3,38-39], Electrodeposito [5], y se han obtenido nanopartículas de PbTe con morfologías esféricas, cúbicas, poliedrales, alambres y anillos [1-5].

El plomo ocupa el lugar número 36 en orden de abundancia en la corteza terrestre, el principal mineral del plomo es la galena (PbS), le sigue en importancia la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄). En 1998 México ocupó el sexto lugar mundial en la producción de plomo [40]. Por otro lado el Te ocupa el lugar 78, se encuentra en estado puro o combinado con oro, plata, cobre, plomo y níquel en minerales como la silvanita, la patcita y la tetradimita. También puede encontrarse en rocas en forma de telurita (o dióxido de telurio), TeO₂. Las principales fuentes comerciales del telurio se encuentran en los fangos de las refinerías de plomo y cobre, y en el polvo de los conductos de los depósitos de telururo de oro. También se obtiene por reducción del óxido de telurio, formando un polvo metálico de color blanco grisáceo. Los principales depósitos de telurio se encuentran en México, oeste de Australia y Ontario, en Canadá [41].

En la figura 14 observamos la estructura del cloruro de sodio, ésta es la estructura que presenta generalmente el PbTe, tanto a escala macroscópica como nanométrica. La celda unitaria es cúbica y la estructura está formada por dos redes centradas en las caras interpenetradas, para este caso en particular una de iones Pb⁺² y la otra de Te⁻². Estructura con empaquetamiento cúbico compacto que tiene un número de coordinación 6:6, lo que significa que cada ión Pb se encuentra rodeado por seis iones de Te equidistantes situados en los vértices de un octaedro, y de la misma manera cada ion Te está rodeado por seis iones Pb. Si tomamos como referencia los átomos de Pb (representados en la figura 14 por el Na), notaremos que los átomos de Te (representados en la

figura 14 por el Cl) se encuentran localizados en los huecos octaédricos de la estructura cristalina.

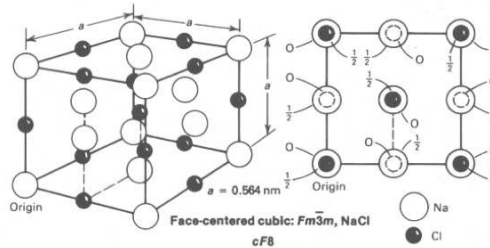


Figura 14 Representación esquemática de la estructura tipo sal de roca NaCl [42].

En la figura 15 se muestra el diagrama de fases binario para el sistema Pb-Te, donde los puntos más importantes a mencionar son:

- Forma el compuesto PbTe a una composición de 50% atómico.
- La temperatura de fusión del PbTe es de 924°C
- Su punto eutéctico se encuentra a una composición de Pb de 83.4% en peso.

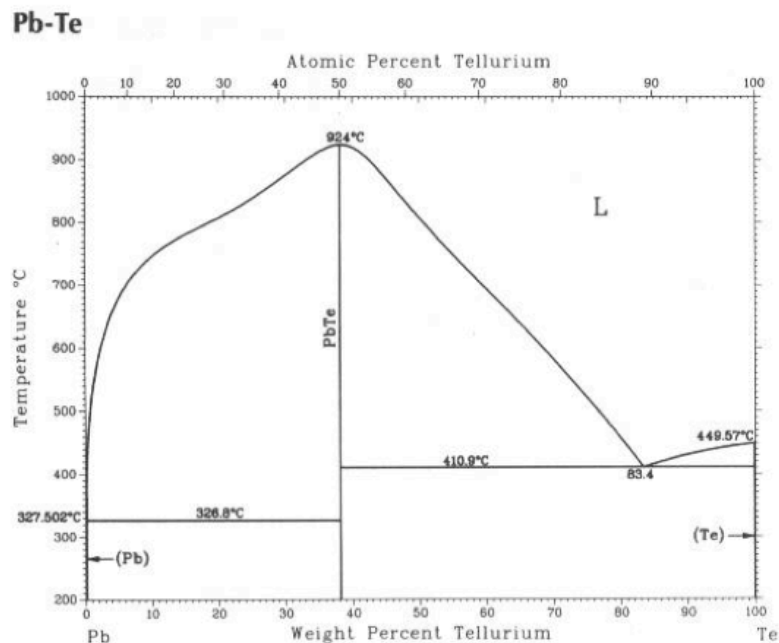


Figura 15 Diagrama de fases binario para el telurio de plomo PbTe [42].

1.2.3 Nanoestructuras de PbTe

Debido a las características del telurio de plomo es que éste se ha sintetizado mediante diversos métodos [1-5] para adquirir morfologías distintas y para estudiar el cambio en sus propiedades. Dentro de las nanoestructuras más comunes se encuentran las nanopartículas esféricas y cúbicas, por ejemplo Lu *et al.* [1] en mayo del 2004, obtuvo nanopartículas esféricas de PbTe a los 5 min de tiempo de crecimiento y a los 25 minutos obtuvo nanopartículas de morfología cúbica. Un año después, en febrero del 2005, Murphy *et al.* [2] sintetizaron nanopartículas esféricas y cúbicas de PbTe y PbSe, sin embargo ellos enfocaron su estudio en las propiedades ópticas de las nanopartículas de PbTe. En sus resultados más importantes se destaca el fenómeno de múltiple generación de excitones a partir de fotones absorbidos por las nanopartículas de PbTe, cuando este fenómeno sólo se había observado en nanopartículas de PbSe [2] y PbS [43], y finalmente reportan el radio de excitón de Bohr longitudinal calculado para nanopartículas de PbTe de 152 nm.

En julio del 2007, Mokari *et al.* [44] utilizaron aminas como surfactantes y a la vez estabilizadores de partículas, su trabajo concluye que al variar la relación Pb/Te se observó un cambio en la morfología, sin embargo siempre se observó la misma estructura cristalina, la anteriormente reportada por otros autores, la estructura tipo sal de roca (FCC).

Algunas morfologías más complejas se pueden ver en el trabajo reportado por Ziqubu *et al.* [3] publicado en el 2010, en el cual se obtubieron nanobastones de PbTe utilizando un método de síntesis de dos pasos. En su trabajo reportan la evolución de nanopartículas esféricas de PbTe a nanobastones al cabo de cuatro horas de reacción. Para este nuevo método de síntesis, Ziqubu y colaboradores utilizaron altas temperaturas de reacción (190-270 °C) e introdujeron el uso de surfactante cationico, la hexadecilamina (HDA) para promover la estructura 1D (nanorod) en las nanopartículas de PbTe.

En el 2010, Zhu *et al.* [4] sintetizaron nanohojas de PbTe mediante síntesis hidrotermal. En el proceso se forman primero nanopartículas y éstas al crecer se orientan, luego al juntarse unas con otras, coalescen para formar nanohojas. Esto es posible debido a la intervención de polivinilpirrolidona (PVP), la cual es el estabilizador dentro de la síntesis. El PVP fue utilizado en el trabajo reportado por Zhang *et al.* en el 2007 [45] para producir nanoestructuras en forma de flor, solo que el método de síntesis es del tipo HT “hot injection” por sus siglas en inglés. En el mismo trabajo Zhang reporta otras nanoestructuras como lo son nanocubos y nanoalambres, sin embargo las más destacadas fueron las nanoflores.

Jung *et al.* [5] en febrero del 2011, obtuvieron nanoalambres de PbTe potencioestáticamente electrodepositados y reportan entre las ventajas de este novedoso método el ajuste preciso de la composición, estructura cristalina, textura y tamaño de grano con dimensiones controladas. Sin embargo en el 2008 Yang *et al.* [46] reportaron nanoalambres de PbTe electrodepositados mediante litografía, los cuales mostraron una resistividad comparable a la del PbTe en bulto.

En el presente trabajo se pretende promover un cambio en la estructura cristalina de las nanopartículas de PbTe variando algunos parámetros en el proceso de síntesis, y así mismo estudiar el efecto que tiene el variar estos parámetros en la morfología, tamaño y composición química de las nanopartículas sintetizadas. Algunas de las condiciones de reacción a variar en la síntesis son principalmente el tiempo de crecimiento, las cantidades de los materiales precursores del plomo y telurio, la molaridad del plomo en el precursor del plomo, entre otros.

1.3 Hipótesis

La morfología, tamaño, composición y estructura cristalina de las nanopartículas de PbTe tienen un impacto directo en las propiedades que éstas presentan. Se espera observar un cambio en la estructura cristalina, la morfología y la composición de las nanopartículas al variar la relación Pb/Te, el tiempo de crecimiento y la molaridad del Pb en el precursor del plomo.

1.4 Objetivo general

Estudiar el efecto que tiene en la estructura cristalina, la composición y en la morfología de las nanopartículas la variación de algunos parámetros en la síntesis. (Pb/Te, tiempo de crecimiento y molaridad del plomo en el precursor del plomo)

1.5 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar de manera controlada nanopartículas de PbTe esféricas y cubicas.
- ❖ Sintetizar nanopartículas de PbTe variando algunos parámetros de la síntesis (la relación Pb/Te, el tiempo de crecimiento y la molaridad del plomo en el precursor del plomo).
- ❖ Caracterizar las nanopartículas obtenidas por las técnicas de espectroscopía infrarroja, UV-VIS-NIR y mediante microscopía electrónica de transmisión (EDXS, DE, EELS, HAADF).
- ❖ Estudiar el efecto que tienen los parámetros variados en la síntesis sobre la estructura cristalina, la composición y la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de nanopartículas de PbTe

2.1.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis química de nanopartículas de PbTe son: Oxido de plomo (OPb), polvo de telurio (Te, 99.99%, Aldrich), ácido oléico (AO, 90%, Aldrich), 1-Octadeceno (ODE, 90%, Aldrich), Tri-*n*-octilfosfina (TOP, 90%, Aldrich), Hexano anhidro (HA, Aldrich).

Una vez obtenidas las nanopartículas de PbTe, éstas fueron extraídas por medio de centrifugado. Para la eliminación de los agentes orgánicos residuales y para su posterior caracterización por medio de técnicas espectroscópicas se utilizaron: Metanol anhidro (MA, Aldrich), acetona anhidra (AA, Aldrich) y tetracloroetileno (TCE, Aldrich).

2.1.2 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se realizó tomando en cuenta el objetivo principal de este trabajo; estudiar el efecto que tiene en las nanopartículas la variación de algunos parámetros, tales como: tiempo de crecimiento, relación OA/Pb, relación Pb/Te y molaridad de Pb en el precursor del Pb. En la Tabla I se presenta de manera detallada los parámetros que fueron variados para los

experimentos desarrollados, manteniendo constantes el volumen de oleato (25 mL) y la temperatura de crecimiento de las nanopartículas (130°C).

Tabla I *Diseño de experimentos*

Experimento	M(Pb) En el Oleato	AO/Pb	Pb/Te	Tiempo de crecimiento (min)
1	0.260	3:1	1.5:1	10
2	0.260	6:1	1.5:1	2.3, 6.3, 10, 20, 40, 60 y 120
3	0.065	3:1	1:3	1, 2, 7 y 10
4	0.065	3:1	3:1	1, 2, 7 y 10
5	0.065	3:1	1:1	1, 2, 7 y 10
6	0.260	3:1	1:1	2, 5, 8 y 12
7	0.260	3:1	3:1	2, 5, 8 y 12
8	0.260	3:1	1:3	2, 5, 8 y 12

2.1.3 Descripción de la síntesis de nanopartículas de PbTe

Dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se prepara una solución de trioctilfosfina (TOP) y telurio (0.5 M), a esta solución la llamaremos TOP-Te. En un vaso de precipitado se depositan los 50 mL de TOP y el polvo de Te y la solución se deja en agitación por aproximadamente 20 hrs. Pasado este tiempo, la solución es calentada a 150°C por aproximadamente 20 min, posteriormente se detiene el calentamiento; la solución permanece en agitación hasta completar 24 hrs o hasta que se hayan disuelto las últimas partículas de Te visibles en la solución. La solución pasará de una coloración gris oscura hasta un tono verde musgo. Una vez que se han diluido todas las partículas de Te, la solución se deposita en un frasco con tapa y se deja en reposo dentro de la caja de guantes para su uso posterior.

En una campana de extracción se coloca una plancha de agitación y calentamiento, un recipiente con agua para recircularla a una condensadora y se pone a calentar un baño de aceite (el cual nos servirá para mantener una temperatura estable de 130°C). Dentro de un matraz de tres bocas se depositan

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de nanopartículas de PbTe

2.1.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis química de nanopartículas de PbTe son: Oxido de plomo (OPb), polvo de telurio (Te, 99.99%, Aldrich), ácido oléico (AO, 90%, Aldrich), 1-Octadeceno (ODE, 90%, Aldrich), Tri-*n*-octilfosfina (TOP, 90%, Aldrich), Hexano anhidro (HA, Aldrich).

Una vez obtenidas las nanopartículas de PbTe, éstas fueron extraídas por medio de centrifugado. Para la eliminación de los agentes orgánicos residuales y para su posterior caracterización por medio de técnicas espectroscópicas se utilizaron: Metanol anhidro (MA, Aldrich), acetona anhidra (AA, Aldrich) y tetracloroetileno (TCE, Aldrich).

2.1.2 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se realizó tomando en cuenta el objetivo principal de este trabajo; estudiar el efecto que tiene en las nanopartículas la variación de algunos parámetros, tales como: tiempo de crecimiento, relación OA/Pb, relación Pb/Te y molaridad de Pb en el precursor del Pb. En la Tabla I se presenta de manera detallada los parámetros que fueron variados para los

experimentos desarrollados, manteniendo constantes el volumen de oleato (25 mL) y la temperatura de crecimiento de las nanopartículas (130°C).

Tabla I *Diseño de experimentos*

Experimento	M(Pb) En el Oleato	AO/Pb	Pb/Te	Tiempo de crecimiento (min)
1	0.260	3:1	1.5:1	10
2	0.260	6:1	1.5:1	2.3, 6.3, 10, 20, 40, 60 y 120
3	0.065	3:1	1:3	1, 2, 7 y 10
4	0.065	3:1	3:1	1, 2, 7 y 10
5	0.065	3:1	1:1	1, 2, 7 y 10
6	0.260	3:1	1:1	2, 5, 8 y 12
7	0.260	3:1	3:1	2, 5, 8 y 12
8	0.260	3:1	1:3	2, 5, 8 y 12

2.1.3 Descripción de la síntesis de nanopartículas de PbTe

Dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se prepara una solución de trioctilfosfina (TOP) y telurio (0.5 M), a esta solución la llamaremos TOP-Te. En un vaso de precipitado se depositan los 50 mL de TOP y el polvo de Te y la solución se deja en agitación por aproximadamente 20 hrs. Pasado este tiempo, la solución es calentada a 150°C por aproximadamente 20 min, posteriormente se detiene el calentamiento; la solución permanece en agitación hasta completar 24 hrs o hasta que se hayan disuelto las últimas partículas de Te visibles en la solución. La solución pasará de una coloración gris oscura hasta un tono verde musgo. Una vez que se han diluido todas las partículas de Te, la solución se deposita en un frasco con tapa y se deja en reposo dentro de la caja de guantes para su uso posterior.

En una campana de extracción se coloca una plancha de agitación y calentamiento, un recipiente con agua para recircularla a una condensadora y se pone a calentar un baño de aceite (el cual nos servirá para mantener una temperatura estable de 130°C). Dentro de un matraz de tres bocas se depositan

las cantidades necesarias de PbO, AO y ODE para la formación del oleato de plomo (de acuerdo a la tabla II). El matraz se coloca sobre la plancha de agitación y en la boca del centro se coloca una condensadora de vidrio con un globo en la parte superior para mantener el flujo de nitrógeno dentro del matraz y para que no haya pérdidas por vapores. En una de las bocas laterales se coloca un tapón de caucho que tiene un orificio en el centro para adaptar un termómetro, el cual se usará para monitorear la temperatura del líquido durante la síntesis. En la otra boca del matraz se coloca otro tapón de caucho con dos orificios, los cuales se utilizan para adaptar una aguja que llevará el flujo de nitrógeno hacia el interior del matraz para mantener la reacción bajo una atmósfera inerte, y el segundo orificio queda sellado y sólo se abrirá en el momento en que se lleve a cabo la inyección del TOP-Te dentro del matraz y después se volverá a sellar (figura 16 inciso a).

Una vez que todo se encuentra sellado, la mezcla se pone en agitación y calentamiento, se abre el flujo de nitrógeno y se enciende el recirculador de agua para la condensadora, el calentamiento inicia en los 50°C y se aumenta gradualmente hasta que la solución alcance los 170°C (la solución cambiará de color anaranjado a blanco opaco y después se tornará transparente) y se mantendrá a esta temperatura durante los siguientes 30 minutos. Al haber transcurrido los 30 minutos, la temperatura se irá disminuyendo hasta llegar a la temperatura que se haya elegido para la nucleación y crecimiento de las nanopartículas, para el presente estudio se utilizaron 130°C, y esta temperatura se mantiene constante con la ayuda de un baño de aceite y sin detener la agitación dentro del matraz (figura 16 inciso b).

Cuando el oleato de plomo ya se encuentra estable a 130°C, se abre el orificio para la inyección del TOP-Te y se inyecta lo más rápido que sea posible utilizando una jeringa; se sella nuevamente la entrada del TOP-Te y se mantiene la temperatura durante el tiempo de crecimiento (figura 16 inciso b). Para los casos en que se extrajeron alícuotas también se mantuvo la

temperatura a 130°C. En la tabla I se encuentran los tiempos de crecimiento a los que fueron tomadas las alícuotas y en la tabla II las cantidades de TOP-Te que fueron requeridas para cada experimento.

Una vez transcurrido el tiempo de crecimiento, la solución se pasa a un baño de agua fría y se le inyecta hexano anhidro en relación de un 25% de la cantidad total de la solución. Si se toma una alícuota de 4mL de solución a ésta se le agregará 1mL de HA.

Tabla II Cantidades en gr y en mL de las sustancias utilizadas para cada experimento

Experimento	M(Pb) en 25mL de solución	Acido Oléico (mL)	ODE (mL)	OPb (gr)	TOP-Te (mL)
1	0.26	6.20	18.8	1.56	8.66
2	0.26	12.37	12	1.56	8.66
3	0.065	1.54	23.46	0.3626	9.75
4	0.065	1.54	23.46	1.088	3.25
5	0.065	1.54	23.46	0.3626	3.25
6	0.26	6.18	18.82	1.56	13
7	0.26	6.18	18.82	1.56	4.33
8	0.26	6.18	18.82	1.56	39

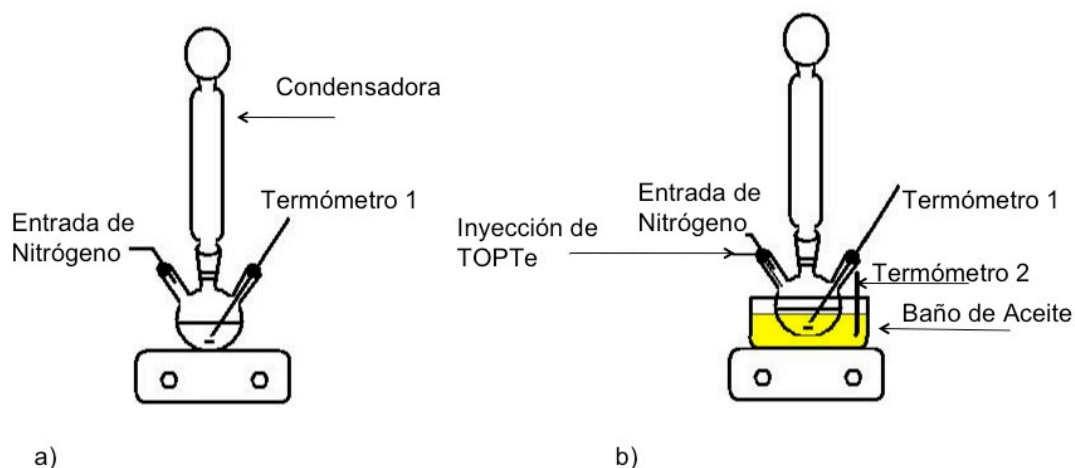


Figura 16 Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de PbTe

2.1.4 Extracción de nanopartículas de PbTe

La extracción de las nanopartículas se llevó a cabo mediante centrifugación. El proceso que se describe a continuación; con él se eliminó la mayor parte de los agentes orgánicos residuales y se obtuvieron mejores imágenes y mejores resultados en la caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

Para una alícuota de 2 mL de la solución se realizaron 6 ciclos:

1. Agregar 10mL de metanol anhidro (centrifugar por 20min, y decantar los residuos)
2. Agregar 10mL de metanol anhidro (centrifugar por 20min, y decantar los residuos)
3. Agregar 10mL de acetona anhidra (centrifugar por 10min y decantar los residuos)
4. Agregar 1mL de hexano anhidro y una vez que se han redispersado las NP's agregamos 10mL de metanol anhidro (centrifugar por 20min y decantar los residuos)
5. Agregar 10mL de metanol anhidro (centrifugar por 20min y decantar los residuos)
6. Agregar 1mL de hexano anhidro (éste paso es muy importante, ya que se han redispersado las nanopartículas se deben preparar las rejillas para la caracterización por MET utilizando una gota de las nanopartículas redispersadas), después de haber usado la gota para las rejillas, hay que agregar 10mL de metanol anhidro. (centrifugar por 20min y decantar los residuos)

Las nanopartículas que se extrajeron se redispersaron en 1mL de TCE para las pruebas ópticas. Todas las alícuotas son debidamente identificadas con su nombre, fecha y si fueron purificadas. A lo que queda de la solución sin lavar se le agrega aproximadamente un mililitro de TCE para que no se degraden y estén disponibles para su posterior proceso de extracción.

2.2 Caracterización de nanopartículas de PbTe

La caracterización de las nanopartículas de PbTe se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión y por técnicas espectroscópicas (FT-IR, UV-VIS-NIR). En el apéndice A se encuentra un breve marco teórico acerca de éstas técnicas.

2.2.1 Caracterización mediante MET

Se utilizó un MET FEI Titan G² 80-300 en las modalidades de TEM, STEM y Difracción. Este equipo cuenta con una fuente de electrones de emisión de campo y se operó a un voltaje de aceleración de 300kV. La muestra se preparó depositando una gota de las nanopartículas dispersadas en hexano anhidro o en TCE sobre una rejilla de cobre cubierta con una capa delgada de carbón amorfo, el solvente se dejó evaporar de manera natural. Las imágenes fueron tomadas con una cámara CCD con resolución de 1024 x 1024 y se utilizaron los modos de análisis de EDXS, STEM, HRTEM y BF. Los datos obtenidos por medio de la técnica EELS se llevaron a cabo en un MET JEOL ARM 200F, localizado en la Universidad de Texas en San Antonio, que además cuenta con un corrector de aberración en el modo de STEM. En la figura 17 se presenta una imagen del MET FEI Titán G² 80-300, el cual se encuentra en las instalaciones del CIIDIT de la UANL.



Figura 17 *Microscopio Electrónico de Transmisión FEI Titán G² 80-300*

Procedimiento:

La rejilla de cobre sobre la que fueron depositadas las nanopartículas, se coloca en un portamuestras especialmente diseñado para el MET. La muestra debe ser compatible con ultra alto vacío y transparente a electrones, es decir no debe ser de un espesor mayor a los 200 nm.

El portamuestras se coloca cuidadosamente dentro de la columna del haz de electrones. El MET se controla por medio del software del equipo, una vez que se ha ingresado la muestra dentro de la columna, el resto queda a merced del buen conocimiento y manipulación del equipo por parte del operador y de la buena preparación de la muestra.

2.2.2 Caracterización mediante UV-VIS-NIR

Se prepararon muestras de las nanopartículas diluídas en TCE para ser caracterizadas con un espectrómetro Varian Cary 5000, UV-Vis-NIR, el cual se encuentra en la Universidad de Texas en Austin. El equipo cubre un rango desde 150 nm a 3300 nm de longitud de onda.



Figura 18 *Espectrómetro Varian Cary 5000, UV-Vis-NIR*

Procedimiento:

Una vez encendido el equipo, éste cuenta con dos bases para “*cuvettes*”, los parámetros como longitud de onda, modo de trabajo (absorbancia, transmitancia o reflectancia) se manipulan por medio del software del equipo.

El primer espectro se corre con el blanco, que lo constituye el solvente en el cual se encuentran las nanopartículas, el TCE en este caso. Siguiendo con el proceso, una vez corrido el blanco, este se remueve, y se procede con la colocación de las muestras de interés. Esto irá generando los espectros de cada una de las muestras que se analicen. Los datos se pueden grabar en un archivo que es compatible con excell y otros programas para su posterior análisis.

2.2.3 Caracterización mediante FT-IR

Todas las muestras tomadas, fueron caracterizadas por medio de esta técnica. Con la finalidad de observar los grupos funcionales presentes en las muestras que pasaron por el proceso de extracción y compararlas con la muestra sin lavar. Se utilizó un espectrómetro Nicolet FT-IR en modo de transmitancia, este equipo abarca un rango de longitud de onda de 2,500-25,000 nm.

La preparación de la muestra es muy sencilla, sólo se requiere una gota de las nanopartículas diluidas en TCE. En la figura 19 se presenta una imagen del

espectrómetro utilizado, el cual se encuentra en las instalaciones del CIIDIT de la UANL.



Figura 19 *Espectrómetro Nicolet FT-IR*

Procedimiento:

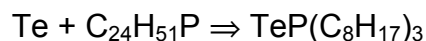
Una vez encendido el equipo, en el software del equipo se configuran los parámetros con los que se desee trabajar, que son la longitud de onda y el modo de detección que puede ser Absorbancia, Transmitancia o Reflectancia. Cada vez que se desea coleccionar un espectro, el equipo solicita primero el espectro del “background” que corresponde al espectro de la atmósfera; a esto se le conoce como ruido y son las señales producidas por las moléculas de aire presentes en la atmósfera. Después el equipo de manera automática solicita la muestra, que para el primer espectro debe ser una muestra del blanco (solvente en el cuál se encuentran dispersas las nanopartículas), para nuestro caso se usó colocando una gota de TCE en medio de dos pastilla de KBr. Las pastillas de KBr se colocan en el interior de un adaptador para que el haz de luz IR pase a través de ellas. Después para obtener los espectros de las nanopartículas se repiten los mismos pasos pero utilizando después del “background” una gota de la solución de las nanopartículas dispersadas en TCE. Los datos se pueden grabar en un archivo que es compatible con excell y otros programas para su posterior análisis.

CAPÍTULO 3

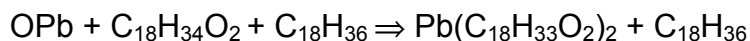
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas de PbTe mediante síntesis química de acuerdo a las siguientes reacciones:

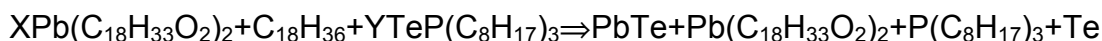
Reacción I; para formar la solución TOPTe.



Reacción II; para formar el oleato de plomo.



Reacción III (I + II); para la síntesis de nanopartículas de PbTe.



En la figura 20 se muestran los espectros de IR de cada una de las reacciones y se muestran los grupos funcionales más importantes. En el espectro de la reacción III (PbTe) los picos a 908 nm^{-1} ($\text{CHR}=\text{CH}_2$) y a 721 nm^{-1} (CH_2) corresponden al solvente TCE, el cual fue utilizado para realizar las pruebas ópticas a las nanopartículas. El ODE y el AO poseen los mismos grupos C-H de los alcanos y el enlace C-H de los alquenos se debe a los componentes del TOPTe.

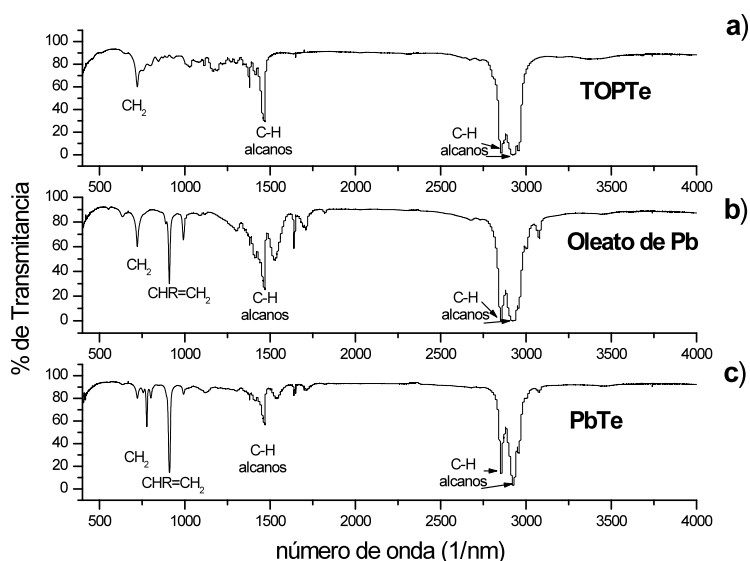


Figura 20 Espectros de IR correspondientes a la reacciones I, II y III; a) TOPTe, b) Oleato de plomo y c) Nanopartículas de PbTe.

Mediante MET, los patrones de difracción de electrones, confirmaron que las nanopartículas obtenidas corresponden a PbTe. Se realizó una serie de comparaciones de las distancias interplanares obtenidas en este trabajo mediante difracción de electrones contra las distancias interplanares obtenidas mediante difracción de Rayos X para el telurio de plomo ya reportadas en la literatura y que se encuentran en las tarjetas del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [24-31]. Esto es posible ya que una de las ventajas de la microscopía electrónica es que el patrón de difracción de electrones es equivalente al patrón de difracción de Rayos X [47]. En la figura 21 se muestra un patrón de difracción de nanopartículas de PbTe, y del lado derecho la tabla de comparación de distancias interplanares. La tarjeta más compatible con las distancias obtenidas fue la JCPDS 38-1435 [30] que corresponde a una estructura cúbica FCC (grupo espacial Fm3m), con parámetro de red de 6.459 Å. Cada distancia interplanar está relacionada a una familia de planos, éstos se muestran sobre el patrón de difracción y del lado derecho de la tabla.

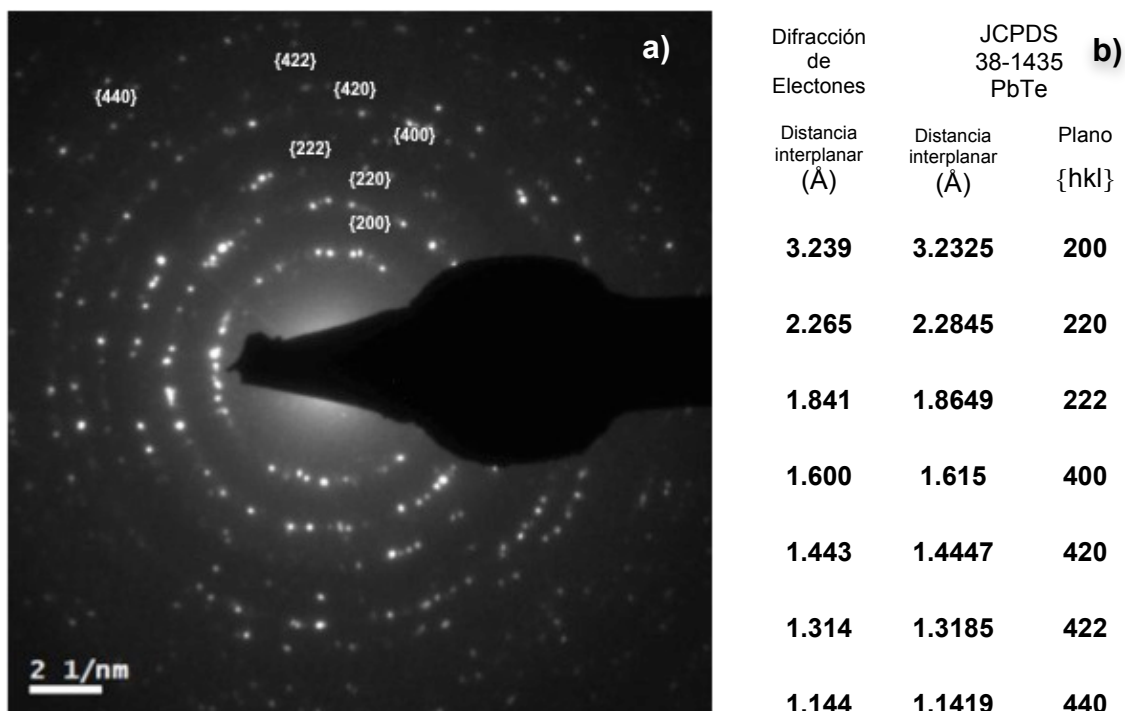


Figura 21 (a) Patrón de difracción de electrones de nanopartículas de PbTe y (b) Tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción y de la tarjeta JCPDS 38-1435 [30].

3.1 Efecto de la variación del tiempo de crecimiento en la síntesis de nanopartículas de PbTe.

Durante el experimento número dos se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción. Mediante el análisis de las imágenes obtenidas en el MET, fue posible comprobar la dependencia de la morfología con el tiempo de crecimiento; es decir al aumentar el tiempo de crecimiento, el tamaño de las nanopartículas aumenta; y al aumentar el tamaño de la nanopartícula su morfología evoluciona de cuasi-esférica a cúbica [2,4,44].

En la figura 22 se observa como las nanopartículas van evolucionando de una morfología esférica o cuasiesférica a una morfología cúbica. También se observó que pasados los 20 minutos de tiempo de crecimiento las nanopartículas dejaron de crecer de manera individual y empezaron a formar aglomerados.

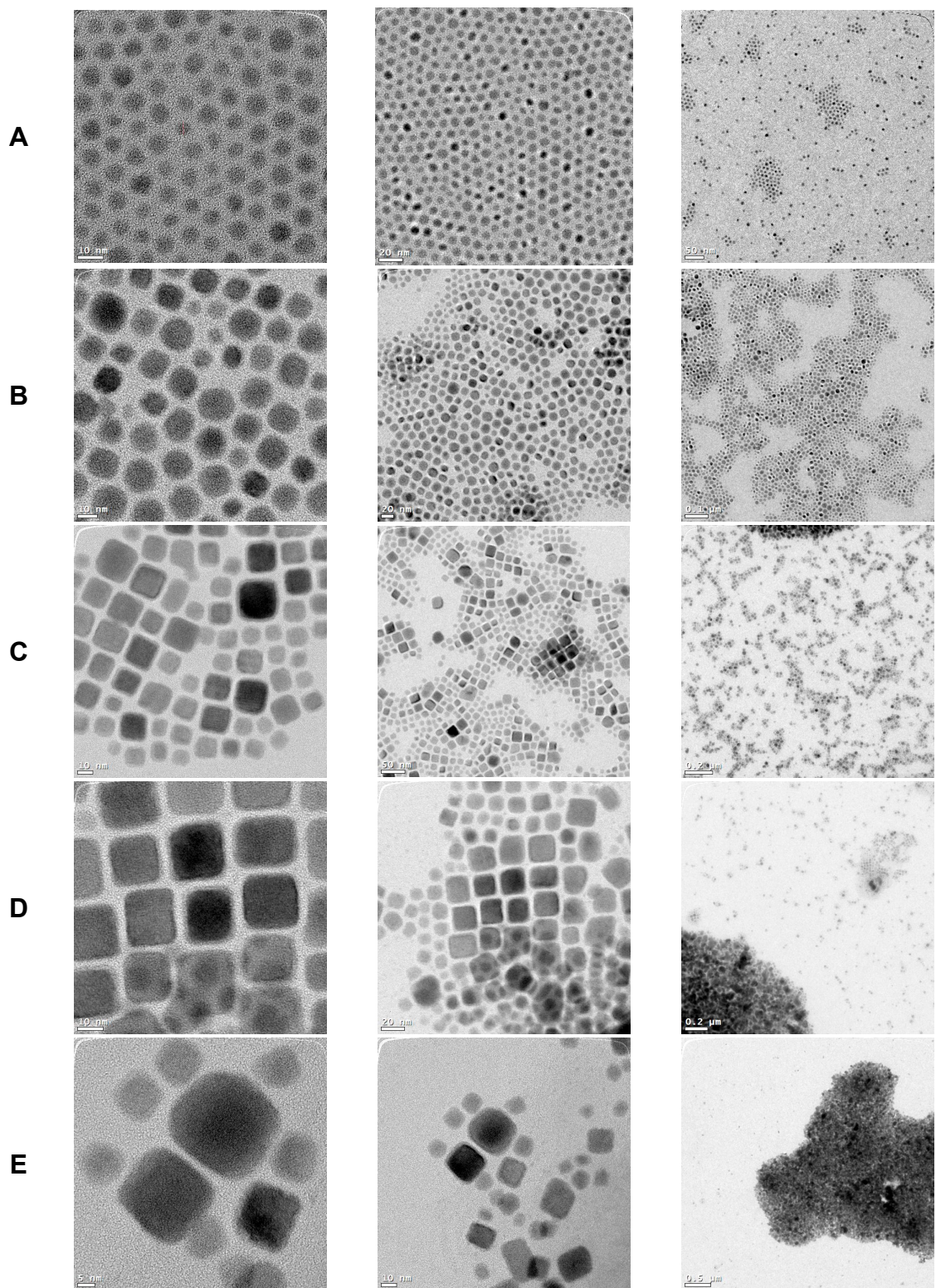


Figura 22 Imágenes de MET que muestran por fila diferentes tiempos de crecimiento; A (2.3 min), B (10 min), C (20 min), D (60 min) y E (120 min). Para cada fila corresponden tres imágenes en orden de magnificación decreciente de izquierda a derecha.

La distribución de tamaño de nanopartícula con respecto al aumento en el tiempo de crecimiento se muestra en la figura 23, bajo las condiciones usadas para el experimento 2. Estas distribuciones de tamaño tan abiertas, principalmente observadas a los tiempos mayores de crecimiento, fueron el resultado del mecanismo de relajación superficial Ostwald Ripening. A los 120 minutos de tiempo de crecimiento no se logró realizar un conteo de nanopartículas debido a que en todas las zonas analizadas mediante el MET había presencia de aglomerados. El cambio en la morfología, es decir la evolución de esferas a cubos, se dio después de los 20 minutos de crecimiento y en tamaños de nanopartícula mayores a los 10 nm.

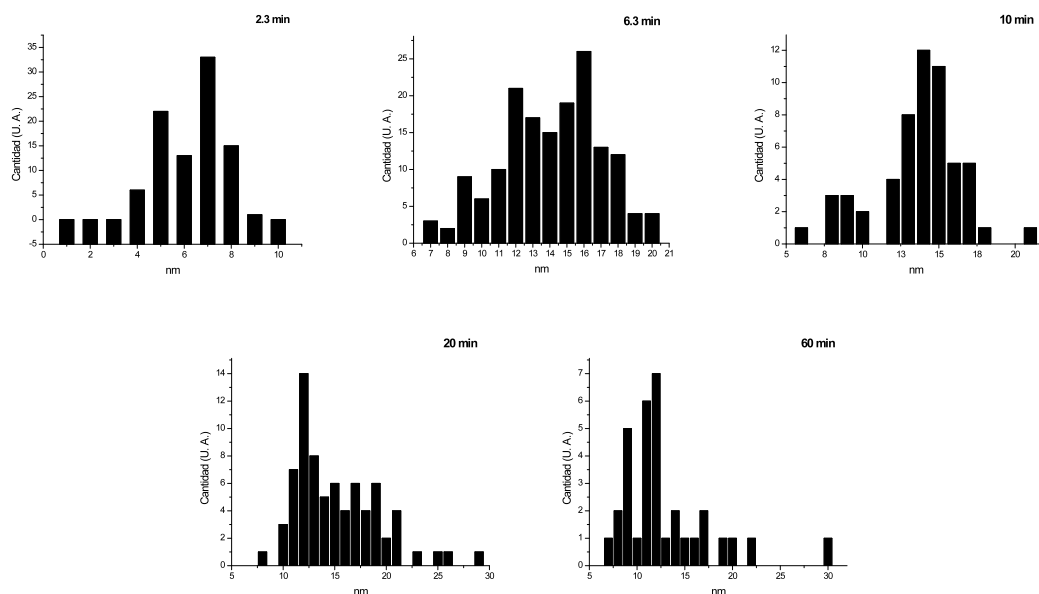


Figura 23 Distribución de tamaño de nanopartícula para los diferentes tiempos de crecimiento; 2.3 min, 6.3 min, 10 min, 20 min y 60 min.

En la figura 24 se presentan imágenes que nos indican que en éste experimento se presentó el mecanismo de relajación superficial Ostwald ripening [9], por el cual las nanopartículas disminuyen su energía superficial creciendo a expensas de la partículas más pequeñas. En esta misma figura se observa que las partículas más grandes siempre se encuentran rodeadas por otras más pequeñas, lo que no se observó para 2.3, 10 y 20 minutos de tiempo

de crecimiento. En la figura 24a, se puede ver cuando dos partículas más pequeñas se superponen en una más grande, y al observar en otras zonas más pobladas de nanopartículas se encontró que éstas tienden a formar aglomerados (figura 25).

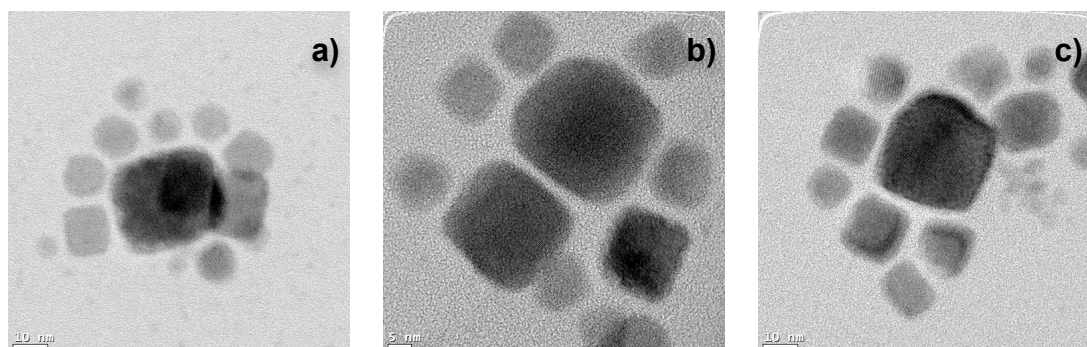


Figura 24 Imágenes de MET donde se muestra el mecanismo de relajación superficial Ostwald ripening a diferentes tiempos de crecimiento; a) 60 min, b) 120 min y c) a 120 min.

Estos aglomerados promueven la formación de cristales aún más grandes como se observa en los incisos figura 25 b y c, los cuales conservan la misma estructura cristalina y composición que las nanopartículas.

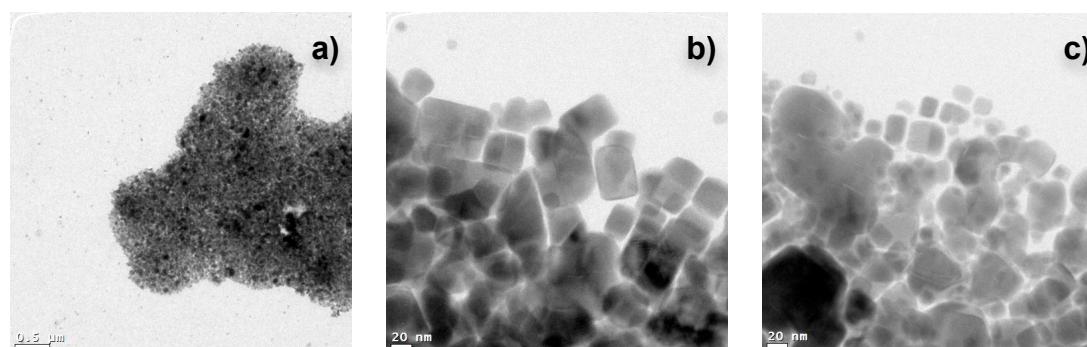


Figura 25 Imágenes de MET a distintas magnificaciones que muestran la formación de aglomerados de nanopartículas de PbTe después de los 60 minutos de tiempo de crecimiento.

De los resultados que se obtuvieron de todos los experimentos, uno de los hallazgos más importantes, y del cual no se tiene reporte en ninguna de las referencias consultadas, es que en el proceso de la formación de las nanopartículas de PbTe se observa evidencia que sugiere la reducción de los iones Pb^{2+} a átomos de Pb^0 , esta evidencia radica primordialmente en la

observación de nanopartículas de Pb. Estas nanopartículas de Pb se encuentran en mayor cantidad en los tiempos de crecimiento cortos y su presencia disminuye conforme aumenta el tiempo de crecimiento (figura 26 a y 27). En la figura 26 observamos los resultados de composición de área selecta obtenidos mediante el detector de EDXS del MET sobre un área con una gran cantidad de nanopartículas de Pb.

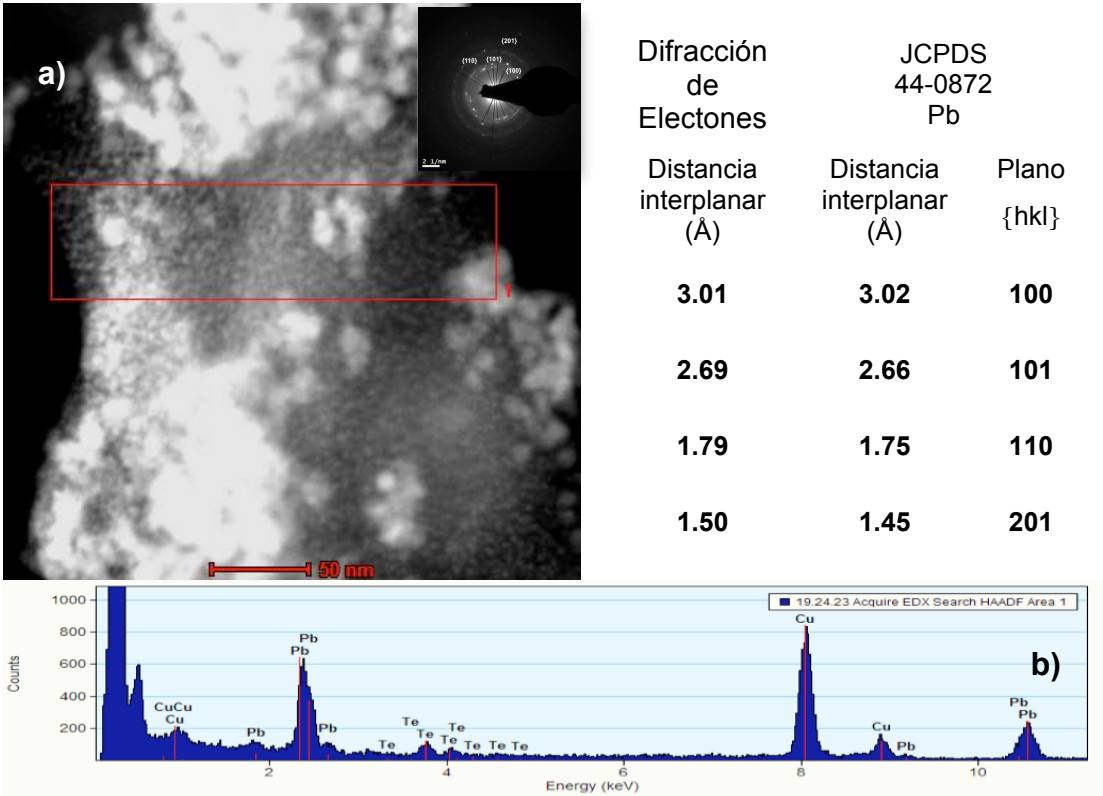


Figura 26 Resultados de EDXS obtenidos mediante MET. a) Imagen de HAADF para análisis de EDXS de área selecta, inserto correspondiente al patrón de difracción de la misma zona y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del mismo contra las de la tarjeta JCPDS 44-0872 [48] para plomo cristalino, b) Espectro de composición correspondiente al área selecta.

En el inciso a se presenta la imagen de HAADF y el recuadro rojo muestra la zona en donde se hizo el estudio de EDXS. Se encontró que la composición corresponde en un 93% atómico a Pb. Para corroborar esta información, se obtuvo un patrón de difracción de esta zona (inset de la Figura 26 a) y las distancias interplanares que se obtuvieron son equivalentes a las de la tarjeta JCPDS 44-0872 [48] que corresponde a Pb con una estructura cristalina con un arreglo hexagonal (HCP). En la figura 26b se muestra el espectro de energía

dispersiva de rayos X del área seleccionada y se observa que hay una mayor cantidad de Pb.

En algunos artículos, para la formación de nanopartículas de calcógenos de plomo por medio de una síntesis muy similar a la que se utilizó en este trabajo, se hace mención a que la formación de las nanopartículas es inmediata, pero a menores tiempos de reacción se queda una gran cantidad de material sin reaccionar [2,39,49], sin embargo no se hace mención de la presencia de nanopartículas de plomo.

Por otra parte Evans *et al.* en su artículo titulado “*Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation*” [50] hace mención a la formación de Pb^0 metálico utilizando difenilfosfina en la reacción, sin embargo se menciona que el Pb^0 metálico no se forma sino hasta después de muchas horas de reacción; y que además es inerte y no participa en la formación de nanopartículas de PbTe.

En este trabajo se encontró que los átomos de plomo metálico se forman en los primeros minutos de reacción (figura 27), y que además sí participan en la formación de nanopartículas de PbTe. Se ha llegado a esta conclusión debido a que al aumentar el tiempo de crecimiento, estas nanopartículas formadas por átomos de plomo se observan cada vez en menor cantidad y en los tiempos mayores de crecimiento no se aprecian.

Por otra parte, las nanopartículas de PbTe aumentan en cantidad y en tamaño conforme aumenta el tiempo de crecimiento y su composición varía de un 60% a un 65% de plomo; éste contenido de plomo en las nanopartículas llama la atención debido a que no va de acuerdo con la estructura cristalina que poseen las nanopartículas. En la sección 5.7 de este capítulo se muestra el mecanismo de crecimiento propuesto para las nanopartículas de PbTe que fueron sintetizadas bajo las condiciones de reacción descritas en el capítulo 2 y de acuerdo a este modelo se puede explicar el por qué de la composición de las

nanopartículas y la manera en que el plomo metálico interactúa para contribuir al crecimiento de éstas.

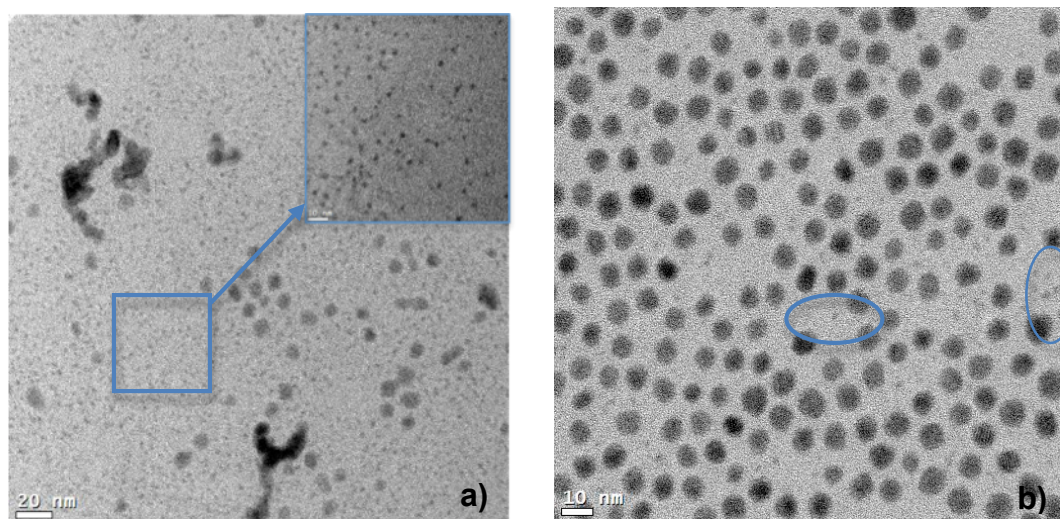


Figura 27 Imágenes de MET, a) acercamiento a los aglomerados de átomos de Pb^0 a los 2 min de tiempo de crecimiento, b) a los 10 min de tiempo de crecimiento.

3.2 Efecto de la variación de la relación Pb/Te en la síntesis de nanopartículas de PbTe.

Para observar el efecto que tiene la variación de la relación Pb/Te en la composición química final y en la estructura cristalina de las nanopartículas de PbTe, se llevaron a cabo los experimentos del tres al ocho, en los que se utilizaron las relaciones 1:1, 1:3 y 3:1. Estas tres relaciones fueron seleccionadas tomando en cuenta el diagrama de fases binario para el sistema PbTe mostrado en la figura 15 en el capítulo uno. Se realizaron dos experimentos para cada composición variando también la molaridad del plomo en el oleato, sin embargo el efecto de la variación de la molaridad del plomo será discutido en la sección 5.3 de éste capítulo.

Para el telurio de plomo se han encontrado ocho diferentes tarjetas JCPDS, de las cuales seis presentan estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) [30-35] y dos ortorrómbica [36,37]. Para las nanopartículas de PbTe

como ya se había comentado en el capítulo uno, la estructura cristalina que se encuentra reportada es la tipo sal de roca (FCC), aún y cuando se utilice un método de síntesis diferente al que se utilizó para este trabajo [1-5].

En la tabla III se muestran los resultados promedio de los análisis de EDXS y en las figuras 28, 29 y 30 se muestran de manera esquemática los resultados obtenidos usando la relación 1:1, 3:1 y 1:3 respectivamente.

Tabla III Promedio de composición química de nanopartículas de PbTe obtenidos mediante análisis semicuantitativo de EDXS

Relación Pb/Te	% Atómico de Pb	% Atómico de Te
1:1	53	47
3:1	65	35
1:3	59	41

Para las figuras 28, 29, 30 y 31 el inciso *a* corresponde a la imagen de HAADF donde se muestra en el recuadro rojo el área selecta para el estudio de EDXS; en el inciso *b* se muestra el patrón de difracción que corresponde a PbTe con estructura cristalina FCC, y las distancias interplanares obtenidas son equivalentes a las reportadas en la tarjeta JCPDS 38-1435 [30] para los tres casos, sobre cada patrón de difracción se encuentran indexados las familias de planos que están asociados a las distancias interplanares y en el inciso *c* se muestra el espectro de composición química que se obtuvo de los análisis de EDXS, cabe mencionar que en estos espectros se muestra un pico aproximadamente a 8 keV, que corresponde al cobre y no se toma en cuenta para la cuantificación de los datos, dado que es el material con el que está fabricada la rejilla de 3 mm de diámetro en la que son depositadas las nanopartículas para su estudio en el MET.

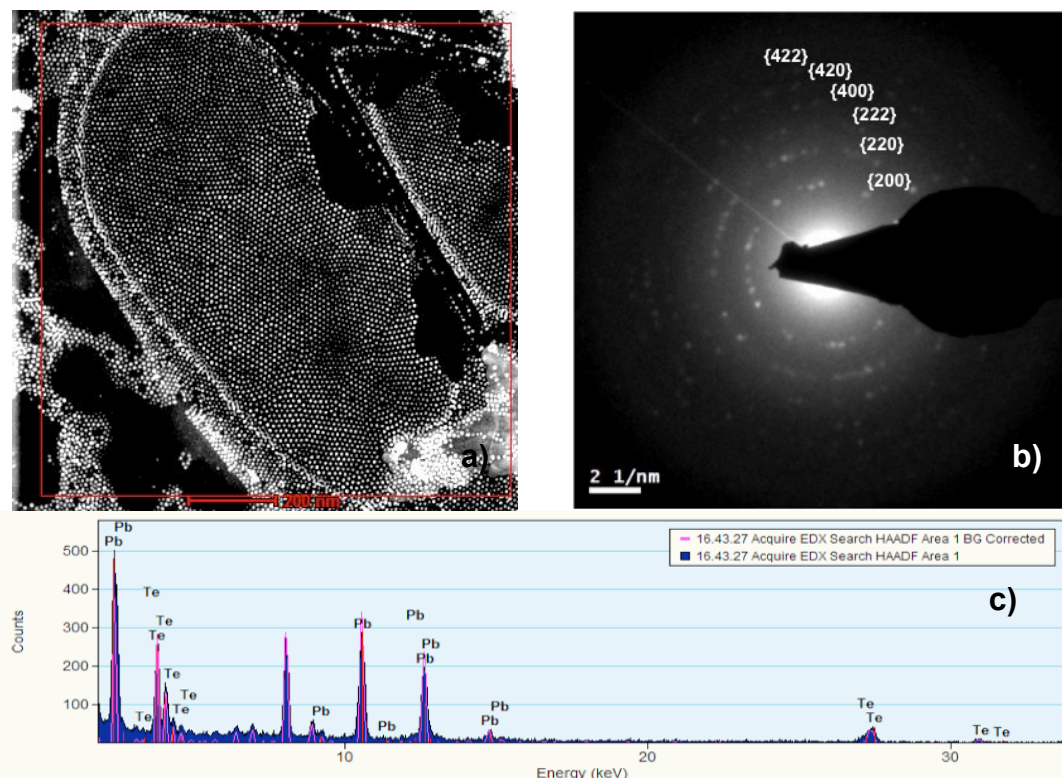


Figura 28 Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 1:1.

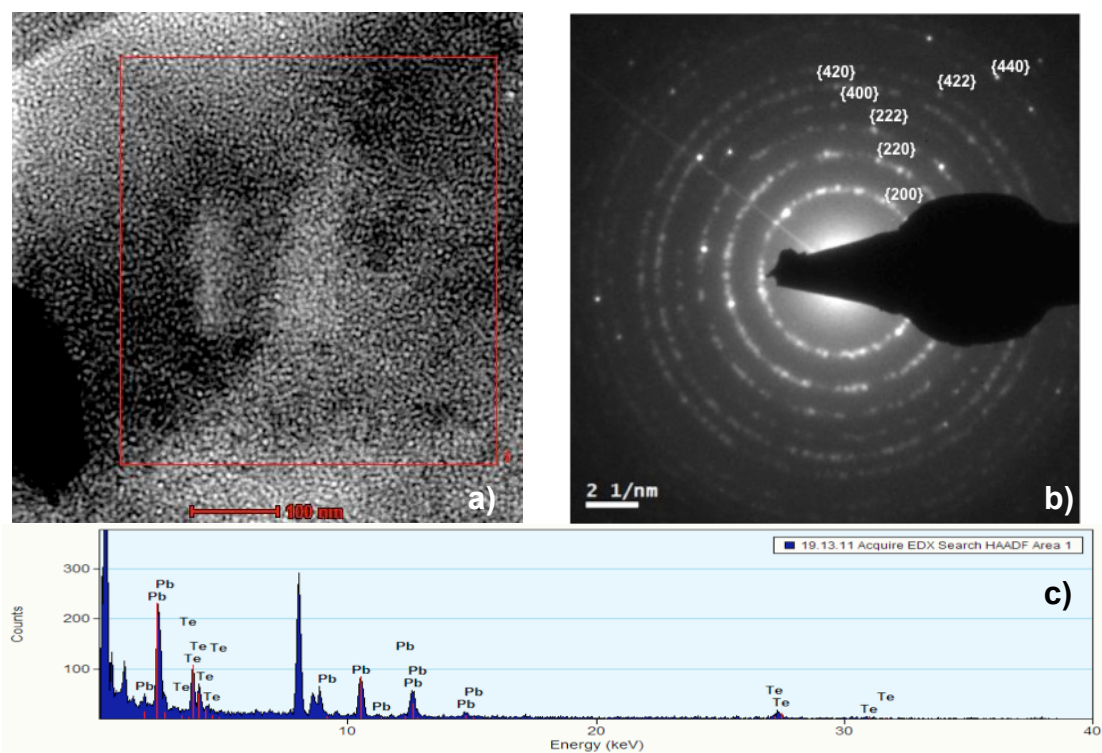


Figura 29 Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 3:1.

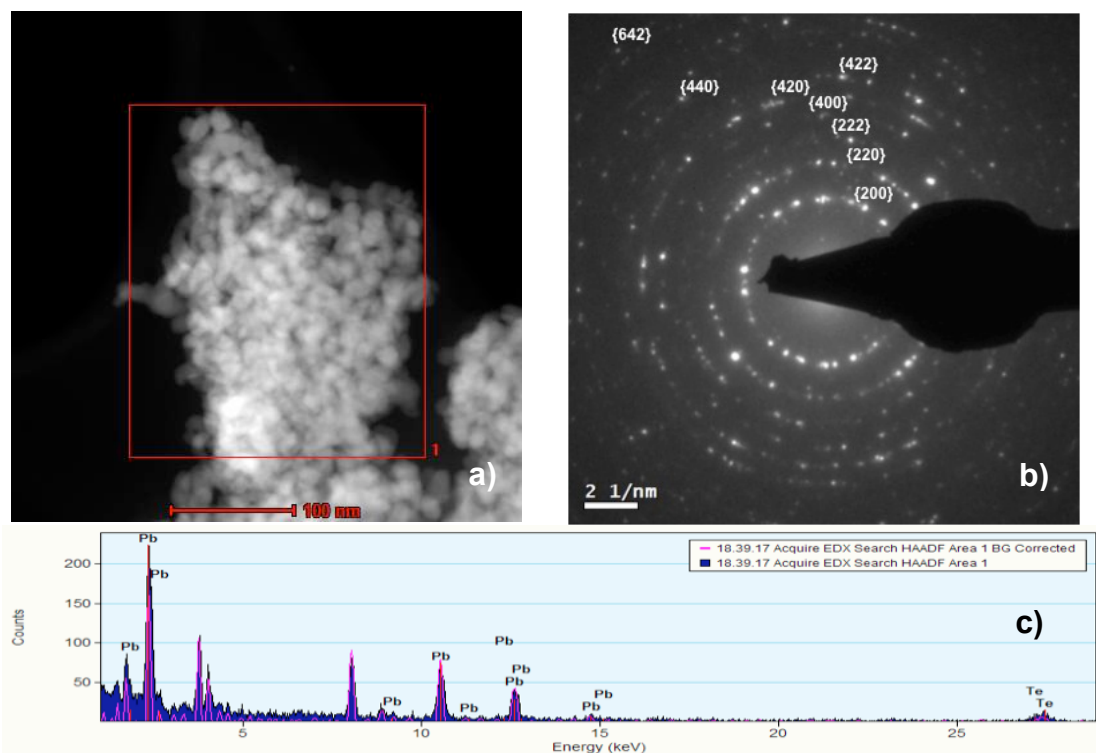


Figura 30 Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 1:3.

Debido a que los resultados de composición química se encuentran en un rango muy cercano, independientemente del precursor en exceso, se ha incluido la figura 31, en la que los resultados de EDXS de área selecta corresponden a una nanopartícula de PbTe aislada. Los resultados de composición corresponden a 44% atómico de Te y 56% atómico de Pb, esta composición se encuentra muy cercana a la relación observada en promedio en los resultados de la síntesis con la relación Pb/Te 1:1.

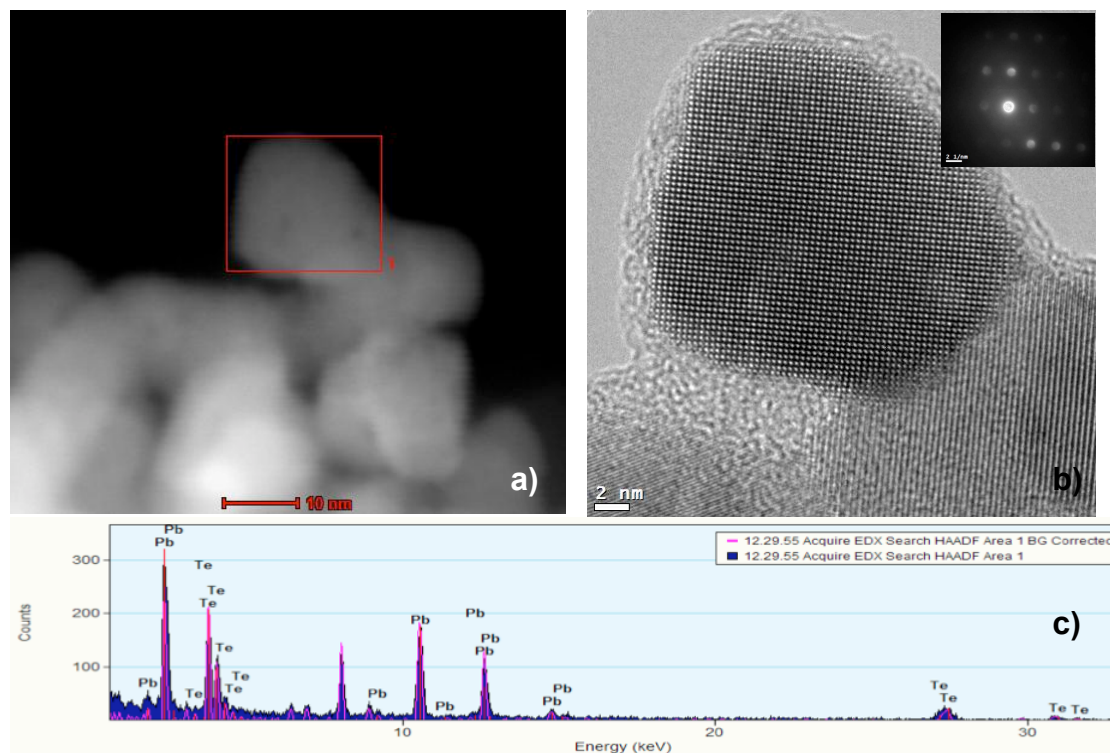


Figura 31 Imágenes de MET de una nanopartícula de PbTe y sus resultados de EDXS. La nanopartícula corresponde al experimento con la relación Pb/Te 1:3 y 0.26M.

3.3 Efecto de la variación de la molaridad (M) del plomo en el oleato y la relación Pb/Te en la síntesis de nanopartículas de PbTe.

En algunos artículos se menciona que al variar la molaridad del Pb en la solución se controla el tamaño de las nanopartículas de los calcógenos de plomo (PbS, PbTe, PbSe) [2]. En este trabajo en particular, se pudo observar que el variar la molaridad del plomo no representa un mayor efecto en el tamaño de las nanopartículas, sin embargo sí representa un efecto en la cantidad de nanopartículas obtenidas, a mayor molaridad de Pb en la solución se obtuvieron una mayor cantidad de nanopartículas o nanoestructuras, para tiempos de reacción largos; mientras que para tiempos de reacción cortos el efecto observado no fue constate, ya que en la reacción con la relación Pb1/Te1, a mayor molaridad de Pb en el oleato de plomo, el número de nanopartículas o nanoestructuras fue menor que a menores molaridades de Pb a tiempos cortos de reacción.

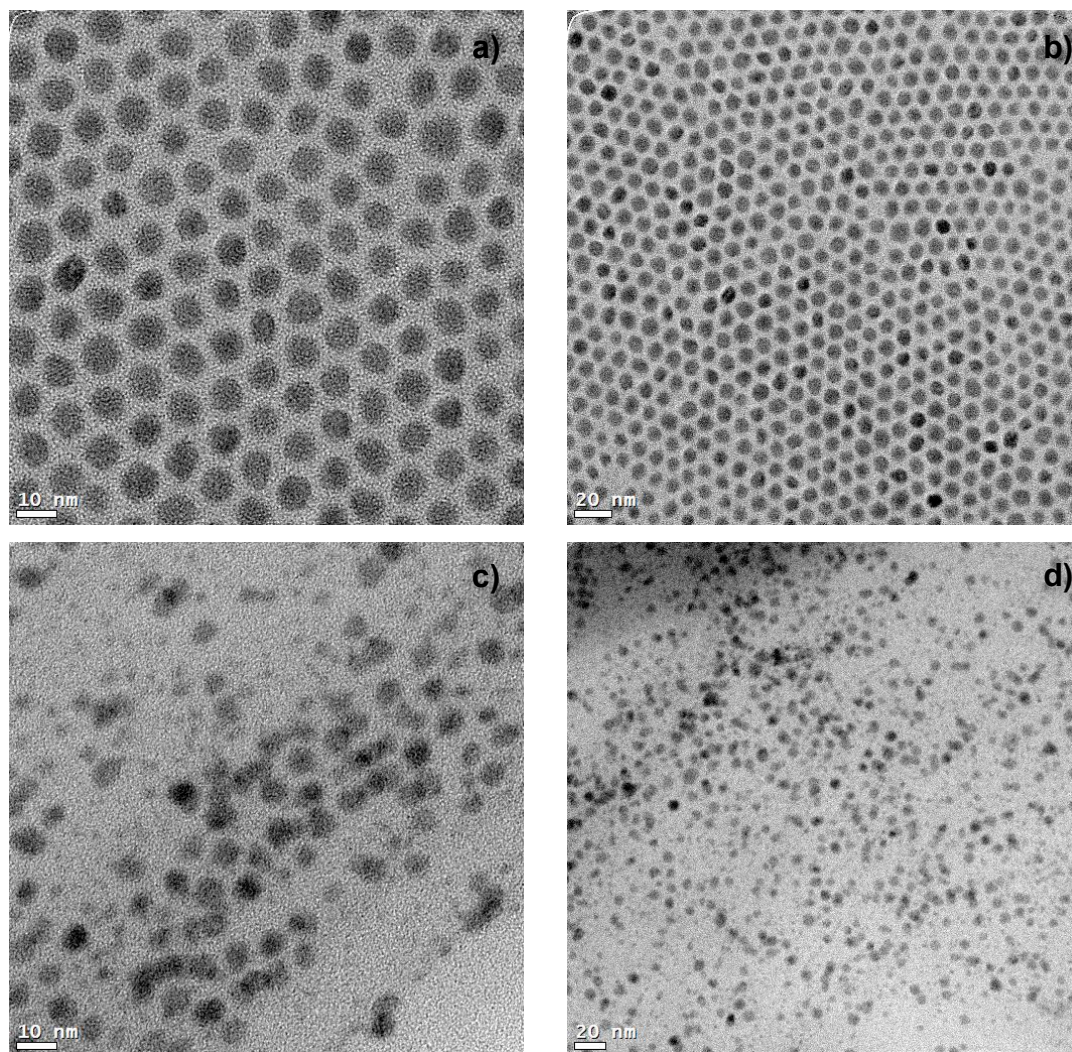


Figura 32 Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:1 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065 M, c) y d) a 0.26 M.

En la figura 32 a y b, se muestra la relación Pb/Te 1:1 a los dos minutos de tiempo de crecimiento, y una concentración de Pb de 0.065 M en el oleato de plomo, mientras que la figura 32 c y d corresponden a una concentración de 0.26 M al mismo tiempo de reacción. Para las dos molaridades se obtuvo un tamaño promedio de nanopartículas de PbTe de 8 nm, sin embargo se observa claramente una mayor cantidad de nanopartículas con una morfología más definida y un mejor arreglo entre las nanopartículas con la molaridad de 0.065. Contrario a la molaridad de 0.26 M, en donde se observa una morfología poco definida, menor cantidad de nanopartículas de PbTe, y en los tiempos analizados, se observó una gran cantidad de nanopartículas de plomo metálico,

de las cuales se hizo mención en el apartado 5.1. Cabe mencionar que el oleato de plomo lo componen únicamente el ácido oleico y el óxido de plomo. El ODE es el medio en que se disuelven las especies a reaccionar, es por esto que aunque el volumen de la solución para ambas reacciones es el mismo (25 mL) y aunque la relación AO/Pb sea la misma para ambos casos, la segunda reacción está saturada de plomo y además tiene una mayor cantidad de oleato de plomo.

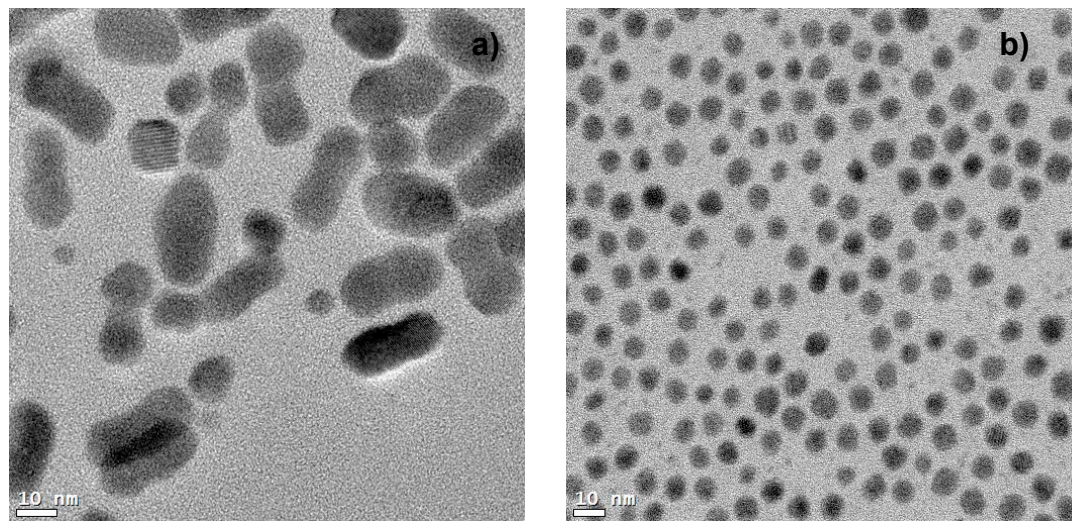


Figura 33 Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:1 a los 10 y 12 minutos de tiempo de crecimiento, respectivamente. a) con 0.065M y b) 0.26M.

En la reacción con 0.065 M de Pb a los diez minutos de tiempo de crecimiento, al no haber más átomos de plomo disponibles, las nanopartículas para minimizar su energía superficial, empezaron a coalescer formando una nanoestructura con forma de “cacahuete”, que alcanzaron tamaños de hasta 13 nm de ancho por 28 nm de largo (figura 33 a), y se formaron aglomerados aún más grandes. Por otra parte, la reacción con 0.26 M de Pb a los 12 minutos de tiempo de crecimiento muestra aún átomos de plomo disponibles y las nanopartículas mantuvieron un tamaño promedio de 8 nm (figura 33 b). Esto indica que las primeras nanopartículas que se formaron se mantuvieron estabilizadas y otras nuevas nuclearon y crecieron, y aunque se encontró una gran cantidad de nanopartículas, la presencia de aglomerados fue casi nula.

Estos resultados sugieren que el oleato de plomo está directamente relacionado con el crecimiento de las nanopartículas, ya que para el primer caso, en el cual había una menor cantidad de oleato de plomo disponible en la reacción, a los dos minutos de crecimiento las nanopartículas estaban bien formadas y estabilizadas y a los 10 minutos de crecimiento, al no haber más oleato de plomo las nanopartículas coalescieron.

Por el contrario en la reacción con 0.26 M, a los 2 minutos de reacción había una gran cantidad de nanopartículas que no habían evolucionado y una gran cantidad de plomo sin reaccionar. Es decir, el crecimiento fue más lento, y a los 12 minutos de reacción ya había una gran cantidad de nanopartículas formadas y estabilizadas debido a la presencia de oleato de plomo, el cual estaba disponible en la reacción para pasivar su superficie.

En la figura 34, se muestran los resultados del análisis para la relación Pb/Te 3:1 a los dos minutos de tiempo de crecimiento. La relación de AO/Pb es la misma, 3:1, al igual que en el caso anterior para la relación 1:1; sin embargo, como se mencionaba, la reacción con 0.065 M cuenta con una menor cantidad de oleato de plomo en la solución. En esta figura se observa que la relación 0.065 M con exceso de plomo, dio lugar a una nueva nanoestructura con forma de gusano que no se había observado anteriormente y después se dio en la reacción con 1Pb/3Te con 0.065 M de Pb (figura 36 a y b). Esta morfología no se ha visto reportada en la literatura consultada, quizá una de las razones es porque es una morfología poco definida. Para la reacción con 0.26 M, a los dos minutos de tiempo de crecimiento las nanopartículas de PbTe ya presentaban una morfología bien definida y un tamaño promedio de partícula de 6 nm. A este tiempo de crecimiento no se observaron nanopartículas de Pb, las cuales si se vieron en gran cantidad en la reacción con 0.065 M de Pb, lo cual puede ser explicado debido a la presencia de plomo en exceso en la reacción.

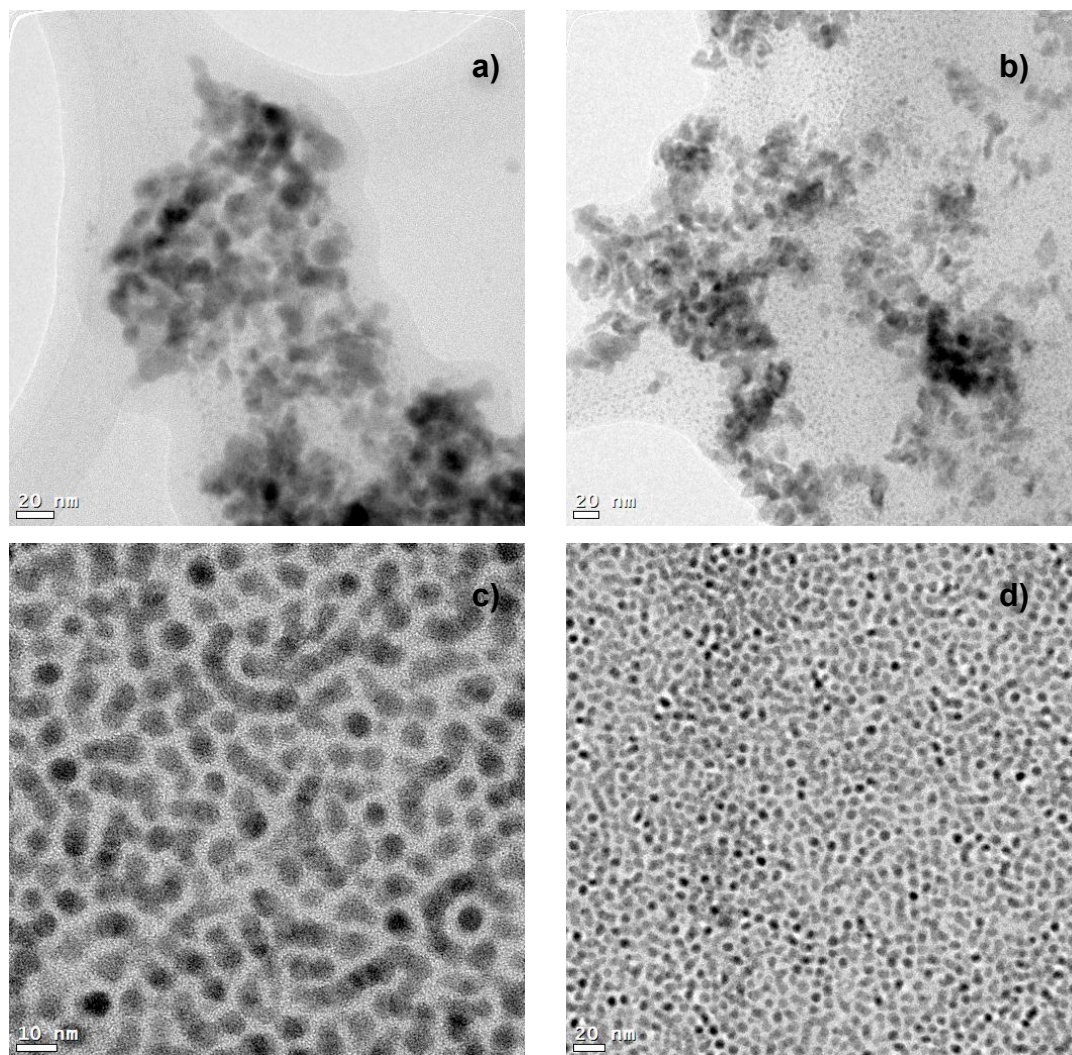


Figura 34 Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 3:1 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065M, c) y d) a 0.26M.

La morfología de “gusano” se dio en las reacciones con menor cantidad de oleato de plomo y la manera en que estas nanopartículas crecieron es causada probablemente por la falta de estabilizador, ya que estos gusanos de PbTe están formados por nanopartículas que coalescieron. En la reacción con 0.26 M aunque hay una gran cantidad de nanopartículas y algunas se observan encima de otras, también se observaron estas nanoestructuras con morfología de “gusano”, las cuales ya se mencionó surgen a partir de la colascencia de nanopartículas. Este fenómeno ya había sido reportado anteriormente en el sistema de PbSe [53]; para ese caso se argumentaba la interacción electrostática, debido a la presencia de caras cristalográficas formadas

únicamente por Pb o Se, en las caras $\{111\}$ de nanopartículas cubooctahedrales. Los posibles arreglos de estas ocho caras $\{111\}$, generaba o no un dipolo en las nanopartículas, lo que promovía la interacción electrostática entre éstas, y a la larga promovía la coalescencia de las nanopartículas y la formación de estas nanoestructuras unidimensionales alargadas. En el sistema PbTe estudiado, se propone que la causa de la formación de estas nanoestructuras con morfología de “gusano” tiene su origen, de manera similar, a la interacción electrostática entre caras de nanopartículas formadas por átomos de Pb y caras formadas por átomos de Te, las mismas caras $\{111\}$. Sin embargo, debido al exceso de Pb en la reacción, y a la mayor concentración de plomo observado en las nanopartículas, de acuerdo a los resultados de EDXS obtenidos, la cantidad de estas caras $\{111\}$ formadas por átomos de Pb va a ser siempre mayor a la cantidad de caras formadas por Te, lo que va a generar un dipolo en las partículas que va a promover la formación de estas estructuras unidimensionales alargadas. Esto aunado a la formación de una mayor cantidad de núcleos, debido a la presencia en exceso de plomo, y a la menor presencia de agente protector, en comparación con las condiciones de síntesis descritas anteriormente; la coalescencia de las nanopartículas, y la formación de estas nanoestructuras con morfología de “gusano” se ve promovida.

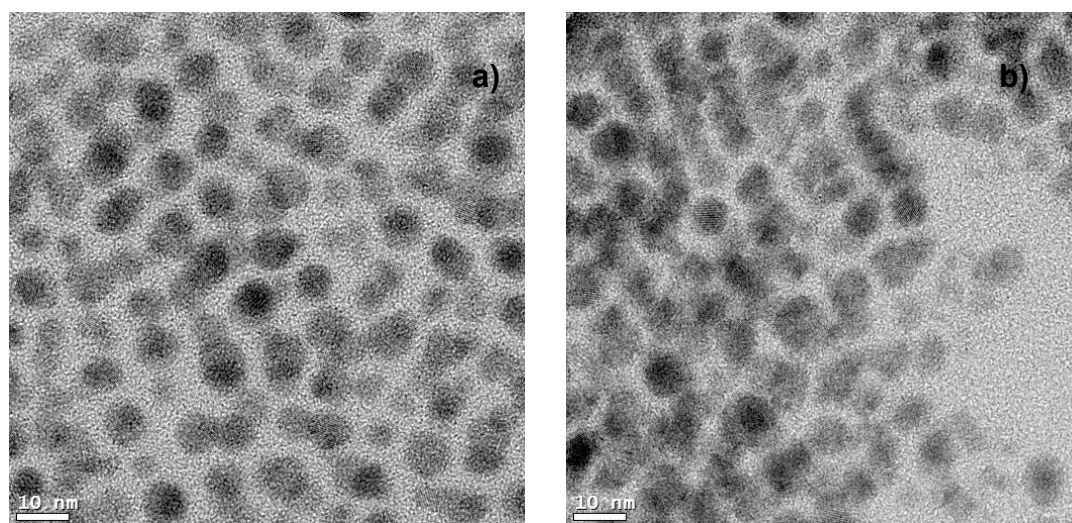


Figura 35 Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 3:1 a los 10 y 12 minutos de tiempo de crecimiento respectivamente. a) corresponde a 0.065M y b) a 0.26M.

En la figura 35 se muestra la evolución de ambas reacciones, a los 10 minutos de tiempo de crecimiento para 0.065 M, y 12 minutos de tiempo de crecimiento para 0.26 M. Como resultado, en la primera reacción se observa que a este tiempo se formaron una gran cantidad de nanopartículas de PbTe con tamaños promedio entre los 7.5 nm y 8.5 nm, pero las nanopartículas con forma de gusano tendieron a formar aglomerados. La reacción con 0.26 M evolucionó no de manera tan favorable ya que la forma de las nanopartículas a este tiempo de crecimiento se observa poco definida, probablemente se encontraban en la transición de esférica a cúbica; sin embargo en cuanto a tamaño se observaron en promedio tamaños de entre los 6.5 nm y 7 nm. La coalescencia de las nanopartículas y las nanoestructuras con morfología de “gusano” siguen siendo claramente observada.

En las figuras 36, 37 y 38 se muestra la evolución de las nanoestructuras de PbTe que fueron sintetizadas con exceso de telurio usando la relación Pb/Te 1:3, que al igual que para 1:1 y 3:1 se usó la relación AO/Pb 3:1. Se tomaron alícuotas a los 2 y 10 minutos de crecimiento para la concentración de 0.065 M y a los 2 y 12 minutos para la concentración de 0.26 M.

La figura 36 a y b, muestra las imágenes de MET que corresponden a 0.065 M. Se observa la presencia de nanopartículas de plomo y nanoestructuras con una morfología muy similar a la obtenida con la misma molaridad pero con la relación Pb/Te 3:1, con la diferencia de la cantidad de nanoestructuras formadas de tipo “gusano”. En la figura 36 c y d, las imágenes corresponden al experimento con molaridad de 0.26 M, se observa una buena cantidad de nanopartículas que coalescieron, por lo cual no fue posible obtener un tamaño promedio confiable. Además, la mayoría de éstas ya estaban formando aglomerados, es decir no se presentó un buen arreglo o acomodo de las nanopartículas.

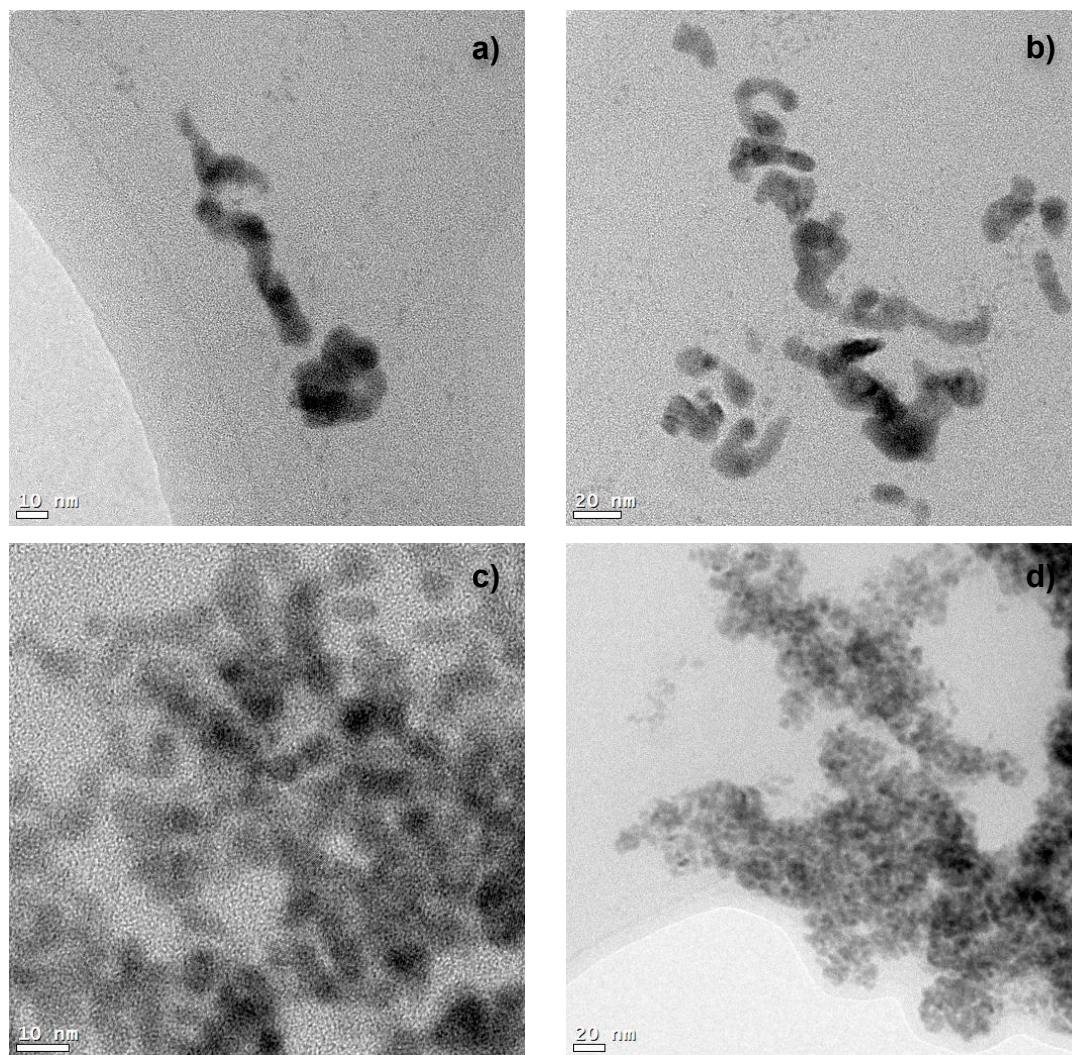


Figura 36 Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:3 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065M, c) y d) a 0.26M.

La morfología observada en estas nanopartículas es muy similar a las observadas en el caso con una relación Pb/Te de 3:1, donde se observaron nanoestructuras con morfología de “gusano” producidas por la coalescencia de nanopartículas. Aún y cuando la relación original de la reacción Pb/Te es 1:3, el plomo es el material que se encuentra en exceso en la reacción que da origen a las nanopartículas debido a que el exceso de telurio introducido en la reacción forma cristales de telurio, los cuales tienen un tamaño del orden de varias micras, y se observan desde los tiempos más cortos de reacción analizados (Figura 37).

El exceso de telurio forma cristales que pueden llegar a ser monocristales de varios micrómetros de tamaño, dejando en solución una cantidad de telurio menor que la cantidad de plomo disponible para la formación de las nanopartículas de PbTe. Por lo que al momento de la formación de las nanopartículas de PbTe, el elemento que se encuentra en exceso es el plomo y no el telurio; y debido a esto, el comportamiento observado en la reacción con relación Pb/Te 1:3 es muy similar al comportamiento observado en la reacción con relación Pb/Te 3:1.

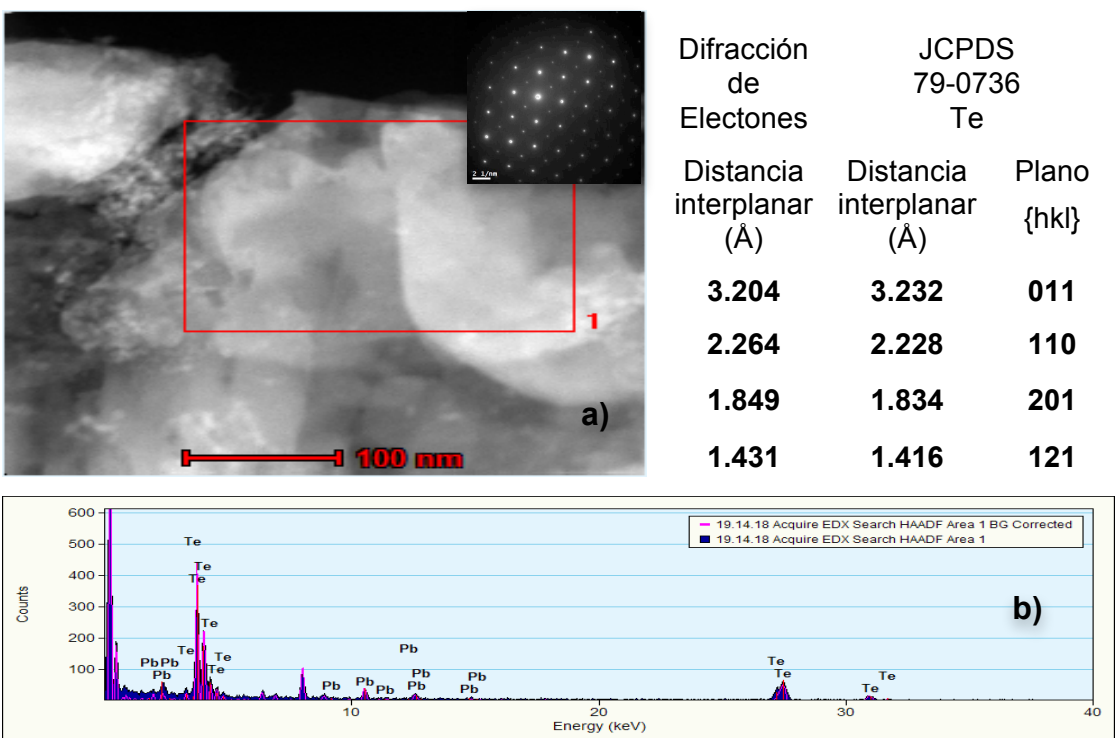
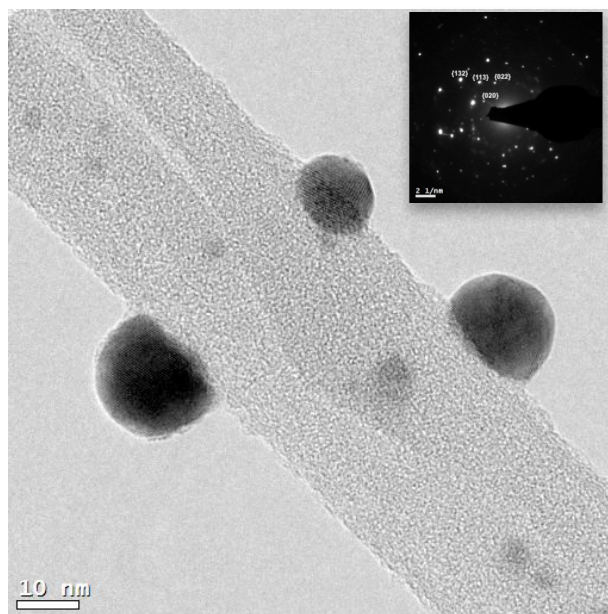


Figura 37 Resultados de EDXS obtenidos mediante MET. a) Imagen de HAADF para análisis de EDXS de área selecta, inserto correspondiente al patrón de difracción de un monocristal de Te y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del mismo contra las de la tarjeta JCPDS 79-0736 [52] para Te con sistema hexagonal y parámetros de red a 4.456 Å y c 5.921 Å, b) Espectro de composición correspondiente al área selecta.

Los resultados de ambos experimentos a los tiempos de crecimiento más largos fueron aún menos favorables. En la reacción con 0.065 M se observaron otro tipo de partículas con morfología poco definida y al hacer estudios de EDXS se encontró la presencia de Cl (figura 42), proveniente muy probablemente del TCE, que era el medio en el que se redispersaron las nanopartículas. Esto no

se había observado para ninguno de los casos anteriores, además el patrón de difracción obtenido de un grupo de varias de estas partículas presenta algunas de las distancias interplanares que coinciden con la tarjeta JCPDS 02-0368 [53] que corresponde a PbCl.



Difracción de Electrones	JCPDS 02-0368 PbCl	
Distancia interplanar (Å)	Distancia interplanar (Å)	Plano {hkl}
3.847	3.88	020
2.930	2.91	022
2.361	2.37	113
1.936	1.98	132

Figura 38 Imagen de MET de nanopartículas de PbCl formadas a los 10 minutos de tiempo de crecimiento en la reacción con 0.065 M, su patrón de difracción en la parte superior derecha de la imagen y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción y de la tarjeta JCPDS 02-0368 [53] para PbCl.

Es muy probable que se haya favorecido la formación de nanopartículas de PbCl antes que las de PbTe porque el cloro es mas electronegativo que el telurio, además de que, como se mencionaba, el oleato de plomo se encuentra en muy poca cantidad, así las nanopartículas cuentan con una cantidad casi nula de agente protector y al encontrarse en escala nanométrica son más reactivas.

Esta muestra, debido a su composición no fue considerada para el análisis de resultados de composición química ni de estructura cristalina de nanopartículas de PbTe presentados en la sección 5.2 de este trabajo.

Para la molaridad de 0.26 M Pb a los 12 minutos de tiempo de crecimiento se observó un aumento en el tamaño de las partículas, pero éstas se encontraban en aglomerados (figura 39).

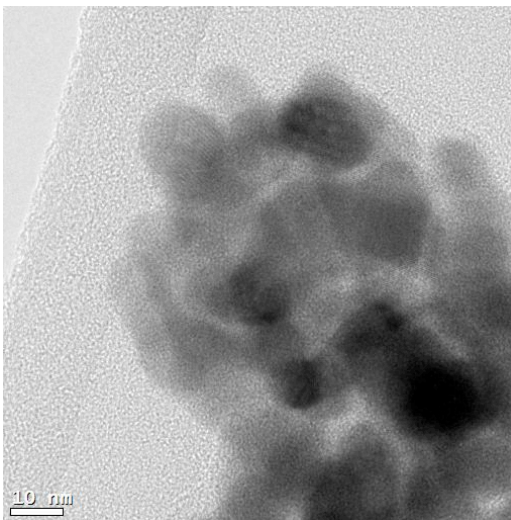


Figura 39 Imagen de MET de nanopartículas de PbTe con la relación Pb/Te 1:3 a los 12 minutos de tiempo de crecimiento.

Estos aglomerados de nanopartículas formaron cristales más grandes, lo que sugiere que la cantidad de precursor de telurio en exceso afectó negativamente en el crecimiento. Las nanopartículas crecieron y coalescieron más rápido que las de experimentos anteriores.

3.4 Efecto de la variación de la relación AO/Pb en la síntesis de nanopartículas de PbTe.

En la literatura se ha reportado que la relación AO/Pb tiene influencia en el tamaño de las nanopartículas [2], se dice que si la cantidad de ácido oleico es mayor a la necesaria para la formación del oleato de plomo (2AO/Pb) se forma una menor cantidad de núcleos dejando así moléculas de oleato de plomo suficientes y disponibles para el crecimiento de las nanopartículas. En la figura 26 la fila B corresponde a una reacción con una relación AO/Pb de 6:1, se observa una gran cantidad de nanopartículas, sin embargo la morfología no

está definida ya que las nanopartículas estaban en un punto de transición de una morfología esférica a una morfología cúbica (lo que se observó a los 20 minutos de reacción). La figura 40 corresponde a una reacción con exactamente las mismas condiciones excepto por la relación AO/Pb que se utilizó de 3:1.

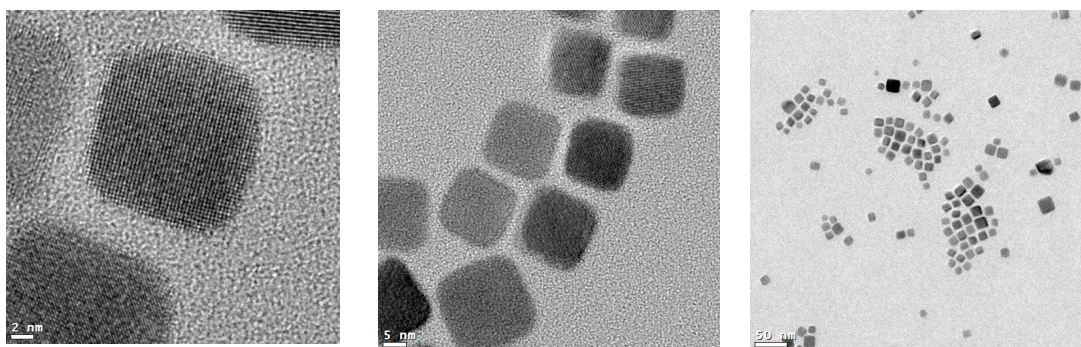


Figura 40 Imágenes de MET correspondientes al experimento N° 1

Las nanopartículas sintetizadas con una relación AO/Pb de 3:1 mostraron una morfología de cubos, mientras que las de la relación 6:1 exhibieron una morfología poco definida al mismo tiempo de crecimiento. En cuanto a la distribución de tamaño, se observó que éstas son muy parecidas (figura 41), con la excepción de que para la relación AO/Pb 6:1 había nanopartículas cúbicas de hasta 30 nm (figura 27, 60 min). Sin embargo, el hallazgo de nanopartículas muy grandes fue atribuido al mecanismo de relajación superficial Ostwald ripening.

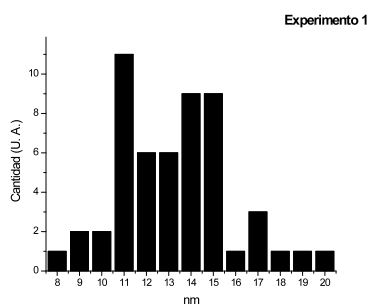


Figura 41 Distribución de tamaño para nanopartículas de PbTe sintetizadas bajo las condiciones de reacción del experimento 1 (1.5Pb/1Te, 3AO/1Pb, 10 min de tiempo de crecimiento).

3.5 Estudios ópticos realizados a nanopartículas de PbTe

Las muestras de nanopartículas de PbTe fueron dispersadas en TCE para los estudios ópticos, a simple vista se pudo observar un cambio en la coloración de las nanopartículas diluídas en TCE, lo que indica un cambio en sus propiedades de absorción óptica (figura 42).

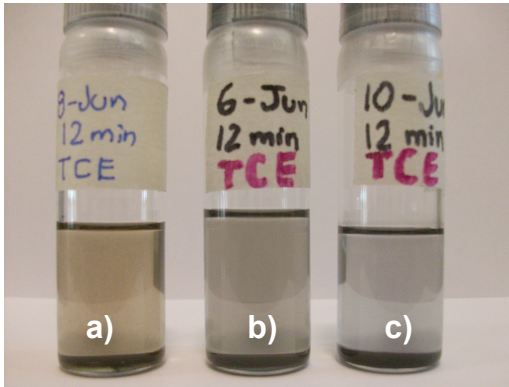


Figura 42 Nanopartículas de PbTe dispersas en TCE a diferentes relaciones de Pb/Te; a) 3:1, b) 1:1 y c) 1:3.

Las propiedades ópticas del PbTe cambian con el tamaño de partícula, por lo que éste es un material ampliamente usado en la fabricación de dispositivos ópticos. Se realizaron estudios de absorción de UV-Vis-NIR a todas las muestras, pero sólo las de tamaño más pequeño mostraron un pico de absorción en el cercano infrarrojo, las nanopartículas más grandes sí tienen pico de absorción, pero éste se traslapa con los picos de absorción del TCE, lo que no nos permite ver un pico de absorción en las nanopartículas más grandes. Los resultados se muestran en la tabla IV en la que se agregó el band gap óptico calculado mediante la ecuación 16 [54].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (16)$$

donde α representa la absorbancia, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia y E_g es el Band gap.

Tabla IV Resultados de absorción óptica a los dos minutos de tiempo de crecimiento

Experimento	Tamaño de partícula (nm)	Eg calculado (eV)	λ (nm)
2	5-8	0.525	2146-2074
5	8	0.55	2146-2072

Los resultados mostrados en la tabla IV, se encuentran cerca de lo reportado en la literatura [2] y es posible obtener valores aún más cercanos al visible, si se tiene un mejor control del agente protector. Las nanopartículas sintetizadas con exceso de plomo, a los 2 minutos de tiempo de crecimiento mostraron un tamaño promedio de 6 nm, sin embargo el exceso de plomo contenido en el agente protector (Sección 5.6) provocó que éstas no mostraran algún pico de absorción dentro de los rangos de longitud de onda mostrados en la tabla IV.

3.6 Estudio del agente protector

El estudio del agente protector de las nanopartículas fue necesario ya que se ha comprobado que el espesor del agente protector y su composición afectan directamente las propiedades ópticas de las nanopartículas [49]. También debido a los resultados mencionados en las secciones previas, principalmente los resultados de FT-IR (figura 43) de nanopartículas de PbTe lavadas, ya que los picos principales del oleato de plomo nunca se eliminaron, aún y después de repetir hasta 11 veces el proceso de extracción de los agentes orgánicos.

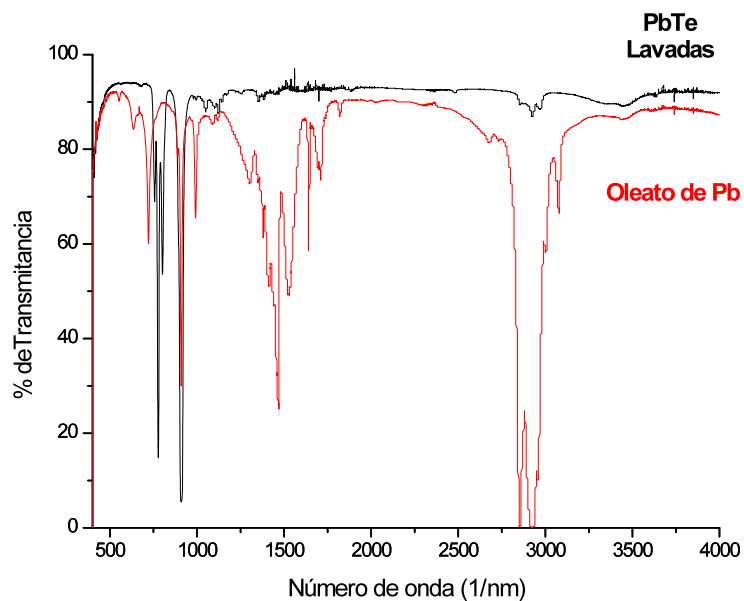


Figura 43 Espectros de IR correspondientes a nanopartículas de PbTe después de la extracción de agentes orgánicos (Negro) y espectro del Oleato de plomo (rojo).

En la figura 44 se muestran imágenes de HAADF de nanopartículas de PbTe, del lado izquierdo se observa la nanopartícula completa y del lado derecho la imagen ampliada de uno de sus lados y la medida del espesor de capa del agente protector.

Se obtuvieron espesores de ≈ 2 nm para la mayoría de las nanopartículas pero en algunos casos se obtuvieron espesores de ≈ 1 nm. En la figura 48 también se puede apreciar claramente la separación entre la zona cristalina que corresponde al arreglo de átomos de Pb y Te y la zona amorfa, que recubre la zona cristalina. La zona amorfa corresponde al agente protector, lo que causa mayor interés en su estudio, ya que las imágenes de HAADF también se les conoce como imágenes de contraste en Z, ya que esta técnica está relacionada con el número atómico de los elementos presentes en la muestra, esto nos indica que dentro de la zona amorfa hay elementos pesados.

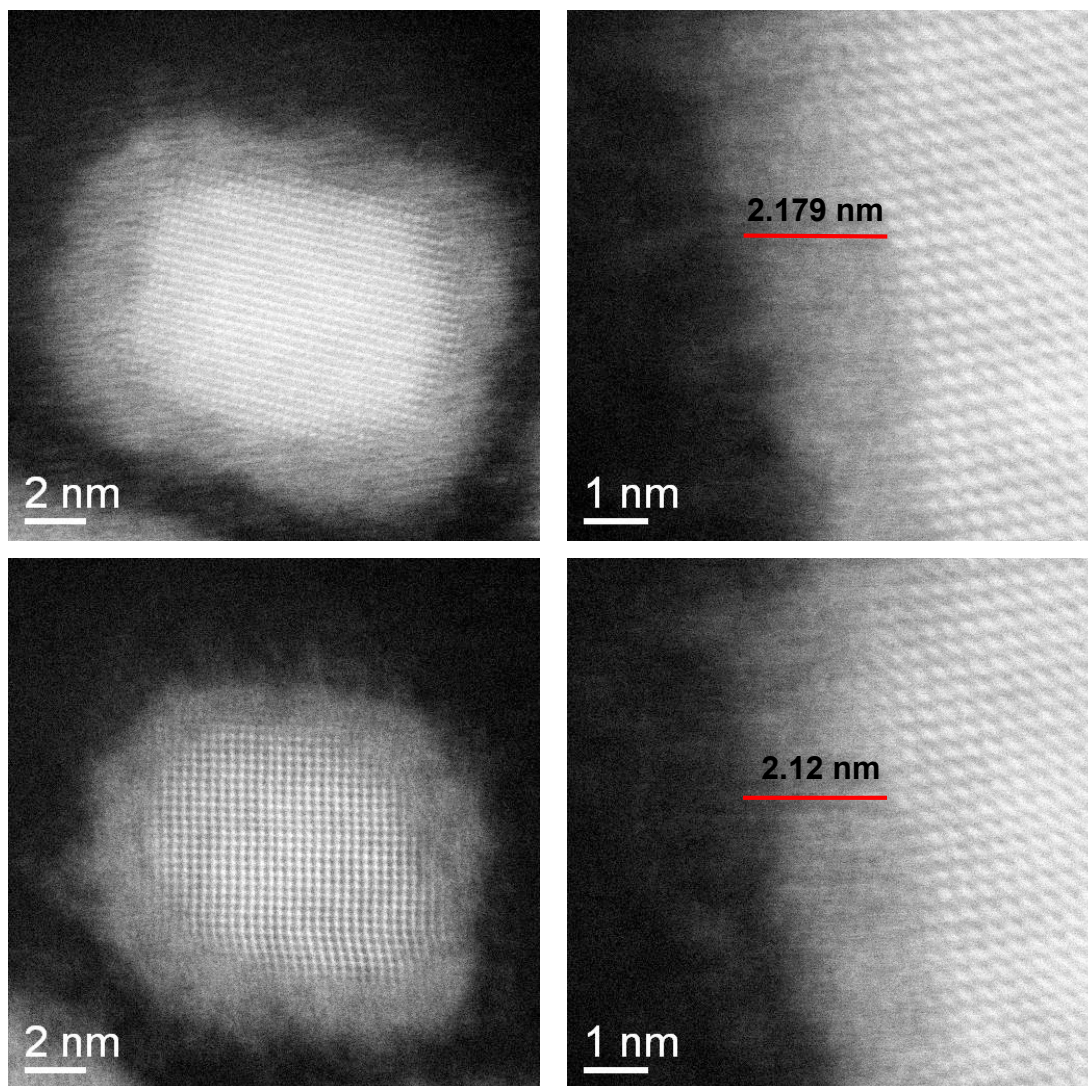


Figura 44 Imágenes de HAADF adquiridas en un TEM con un corrector de aberraciones para el estudio de la capa del agente protector.

Debido a esto, utilizando la técnica de EELS (espectroscopia de pérdida de energía de electrones) y EDXS se hizo un estudio de perfil lineal de composición sobre una de las nanopartículas de PbTe para los elementos C, O, Pb y Te, como se observa en la figura 49. La línea roja (figura 45 a) representa la línea sobre la cual se incidió el haz de electrones para la realización del experimento, y la imagen del lado derecho (figura 45 b) representa la intensidad de la señal de cada uno de los elementos mencionados a lo largo de la línea roja.

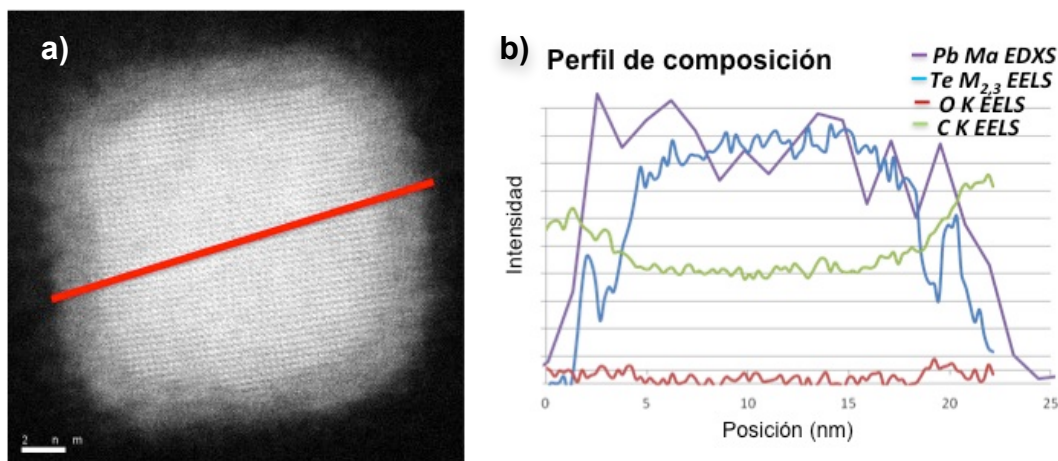


Figura 45 Perfil de composición de una nanopartícula de PbTe utilizando EELS y EDXS. a) Imagen de HAADF de la nanopartícula sobre la que se incidió el haz de electrones para obtener el perfil de composición, b) Perfil de composición para los elementos Pb, Te, C y O de la nanopartícula de PbTe.

El perfil de composición (figura 45 b) indica que en los dos extremos de la línea de barrido, los cuales corresponden a la capa del agente protector (zona amorfa), están compuestos principalmente por átomos de Pb y C, y la zona cristalina se encuentra compuesta por átomos de Pb y Te. La señal del oxígeno es casi despreciable, lo cual es favorable, debido a que las nanopartículas no se almacenaron en atmósfera inerte y el estudio de EELS se llevó a cabo seis meses después de haber sido sintetizadas.

Todos los resultados en conjunto sugieren que el agente protector de las nanopartículas no es el ácido oleico, sino mas bien el oleato de plomo, el cual, específicamente para los experimentos llevados a cabo bajo las condiciones descritas en el capítulo 2, tiene la función de ser el precursor del plomo y de recubrir las nanopartículas formadas.

Las imágenes de HAADF de esta sección fueron posibles debido a que se utilizó un MET con corrector de aberraciones para poder estudiar el agente protector de las nanopartículas.

3.7 Mecanismo de crecimiento propuesto

A continuación se presenta un modelo que describe el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas de PbTe obtenidas bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente. Este se ha desarrollado para proporcionar una idea más clara de los resultados obtenidos acerca del estudio del agente protector y del crecimiento de las nanopartículas. Este modelo se compone de tres partes representadas de manera esquemática en las figuras 46, 47 y 48, que corresponden respectivamente a los núcleos formados (momento de la inyección el TOPTe), especies en la reacción que son atraídas por los núcleos y nanopartículas formadas y estabilizadas.

Principalmente, el modelo parte del mecanismo de nucleación propuesto por Evans *et al.* [50]. En la figura 46, el inciso a corresponde a un núcleo de PbTe formado al momento de inyectar el precursor del Te [50]. El precursor del Te se encuentra ligado a la fosfina mediante un enlace covalente [50]; el enlace covalente se caracteriza principalmente por tres cosas, es un enlace altamente direccional, pero es un enlace débil y además tiene un porcentaje de enlace iónico [55], es por estas razones que el Te se une de manera covalente con la fosfina, pero al reaccionar con el oleato de plomo, interactúa de manera iónica con el Pb^{2+} para formar los núcleos de PbTe. Al mismo tiempo que los núcleos de PbTe se forman, también hay Te que se separa de la fosfina y regresa a su estado original Te metálico Te^0 (se mencionó en el capítulo 2 que el precursor del telurio (TOPTe) parte de Te metálico y TOP) y hay Pb^{2+} que se separa de la fosfina secundaria y posteriormente se reduce a Pb metálico (Pb^0), como consecuencia de la misma oxidación de la fosfina secundaria [50] (figura 46 b).

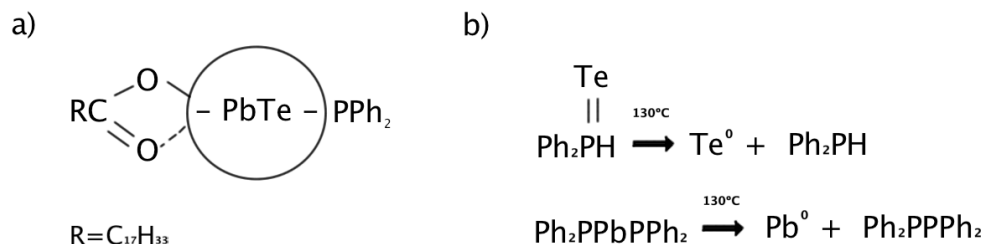


Figura 46 Representación esquemática de los sucesos al momento de la inyección del TOPTe en el oleato de plomo a una temperatura de 130°C. a) Núcleo de PbTe y b) Formación de Pb metálico y Te metálico.

Los resultados mostrados en las figura 26 y 27 de la sección 5.1, en donde se muestra la presencia de nanopartículas de Pb metálico en los tiempos más cortos de crecimiento, y como éstas van desapareciendo conforme aumenta el tiempo de crecimiento, y al mismo tiempo se observa el crecimiento de las nanopartículas de PbTe, es lo que sugiere que los átomos de Pb^0 y Te^0 son atraídos por los núcleos de PbTe, los cuales también se encuentran rodeados por moléculas de oleato de plomo (figura 47). Los átomos de plomo y telurio metálico pueden ser atraídos unos a otros por su diferencia en electronegatividades, o simplemente son atraídos por los núcleos de PbTe debido a su alta energía superficial y una vez que se depositan en los núcleos se unen a estos por medio de un enlace iónico, debido a que la estructura más estable para el PbTe es la estructura tipo sal de roca; como ya se había mencionado en capítulos anteriores.

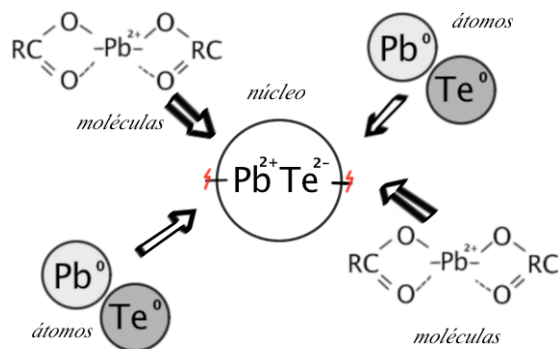


Figura 47 Representación esquemática de las especies que son fuertemente atraídas por los núcleos de PbTe formados (átomos de Pb y Te metálico y moléculas de oleato de plomo).

Finalmente las nanopartículas formadas son estabilizadas por el agente protector (figura 48).

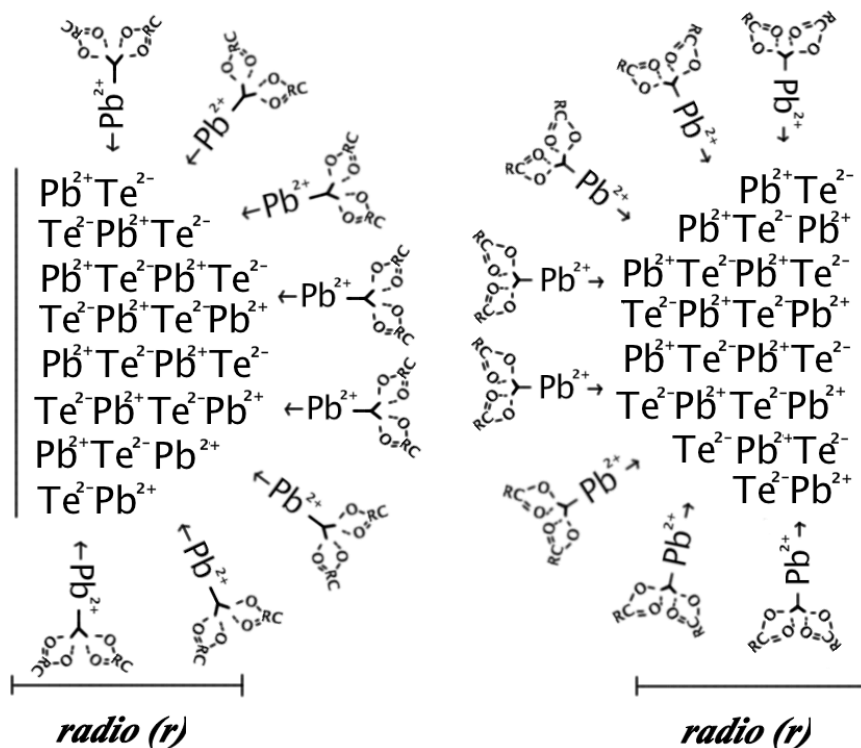


Figura 48 Representación esquemática de las nanopartículas formadas con radio (r) y estabilizadas por el oleato de plomo.

En esta figura se encuentra representado el agente protector de las nanopartículas por moléculas del oleato de plomo, ya que esto va de acuerdo con lo mencionado en puntos anteriores. Aún y cuando se extrajo la mayor cantidad de orgánicos mediante el lavado de las nanopartículas, en los espectros de IR se observaron los grupos funcionales principales del oleato de plomo. En las reacciones con una menor cantidad de oleato de plomo se formó una menor cantidad de nanopartículas (menor cantidad de núcleos) y además en estas reacciones las nanopartículas coalescieron (menor cantidad de agente protector/estabilizador). Por último, la composición del agente protector basados en los resultados de EELS y EDXS muestran que éste se compone de átomos de Pb y C.

Con este modelo también se explica el exceso de plomo en la composición química de las nanopartículas, la estructura cristalina que presentan las nanopartículas es la tipo sal de roca, esta estructura estrictamente se forma con una composición 50% - 50% atómico de los elementos que la conforman [26] (PbTe para este caso), sin embargo los resultados obtenidos mediante el análisis semicuantitativo de EDXS para las nanopartículas arrojaron valores de hasta 65% atómico de Pb, lo cual se puede explicar por el Pb que está contenido en el mismo agente protector (oleato de plomo), y por el plomo en exceso en la superficie que se menciono anteriormente.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de PbTe con estructura cristalina tipo sal de roca FCC con morfología esférica, de cubos, tipo “cacahuete” y tipo “gusano”, dependiente de los parámetros de síntesis.

La estructura cristalina es independiente a los parámetros del proceso de síntesis estudiados, estos son: variación de relación molar entre precursores de Pb y Te; tiempo de crecimiento y relación molar entre el plomo y el ácido oleico en el precursor de plomo.

Se comprobó la presencia de nanopartículas de plomo metálico en los tiempos más cortos de crecimiento y que éstas contribuyen con el crecimiento de las nanopartículas, lo que indica que en la reacción algunos iones de Pb^{2+} se redujeron a Pb^0 y éstos fueron atraídos por los núcleos de PbTe para contribuir con el crecimiento de las nanopartículas (sección 3.7).

En este sistema las nanopartículas evolucionan de una morfología esférica o cuasiesférica a cúbica; son esféricas hasta que tienen un tamaño entre los 9 y 13 nm.

La variación de la relación Pb/Te mostró tener efecto en la morfología de las nanopartículas, aunado a la variación de la molaridad del plomo en el oleato de

plomo. El uso de los precursores de Pb y Te en exceso dieron como resultado una morfología con apariencia de gusano, pero ésta no mostró tener un patrón de tamaño y ordenamiento.

Se consideran las relaciones PbTe 1:1 y 1.5:1 como las mejores debido a que las nanopartículas mostraron una morfología definida, una distribución de tamaño estrecha, y se pudieron observar los efectos de confinamiento cuántico a tiempos cortos de crecimiento.

En cuanto a la variación de la molaridad del precursor del plomo (oleato de plomo), el hecho de haber una menor cantidad de oleato de plomo en la solución en tiempos cortos de crecimiento, promovió la nucleación y crecimiento de una mayor cantidad de nanopartículas, sin embargo el aumentar el tiempo de crecimiento en éstas reacciones provocó la coalescencia de las nanopartículas formadas.

En las reacciones con mayor cantidad de oleato de plomo a tiempos cortos se obtuvieron muy pocas nanopartículas de PbTe y una gran cantidad de nanopartículas de plomo metálico y en tiempos de crecimiento más largos se obtuvieron una gran cantidad de nanopartículas con una buena distribución de tamaño, además, se observó la coalescencia de algunas nanopartículas.

Estos resultados junto con las morfologías de gusano obtenidas en las reacciones con exceso de Pb y de Te a menor molaridad del Pb en el oleato; el exceso de plomo observado en los análisis de EDXS de las nanopartículas de PbTe; y que en los espectros de IR se mantuvieran los picos C-H, incluso después de realizar el proceso de lavado de las nanopartículas en repetidas ocasiones, indican que el oleato de plomo no solamente juega el papel de precursor del plomo sino que también es el agente protector/estabilizante de las nanopartículas de PbTe.

Se encontró que el agente protector se compone principalmente de átomos de C y de Pb, componentes principales del oleato de plomo y finalmente se llegó a la conclusión de que el agente protector/estabilizador de las nanopartículas es el oleato de plomo y éste contribuye, a su vez, en el alto contenido de plomo en la composición química.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda el estudio de éste sistema variando otros parámetros en la síntesis, como temperatura de crecimiento y la relación AO/Pb. No se recomienda el uso en exceso del Te, ya que se observó que éste tiende a formar cristales cuando se encuentra en exceso, por lo que sí se recomienda hacer experimentos con el límite de plomo en exceso.

También se ha considerado reducir el espesor de capa del agente protector para obtener un mayor corrimiento en las bandas de absorción óptica de las nanopartículas de PbTe.

Finalmente se recomienda obtener la composición química de las nanopartículas mediante otras técnicas que arrojen resultados cuantitativos y comprobar el modelo de crecimiento propuesto en la sección 3.7.

APÉNDICE “A”

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Introducción a las técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son muy importantes en cualquier área de investigación ya que nos permiten conocer o medir propiedades del material que se está investigando, o en otros casos nos ayudan a conocer el origen de una falla, entre otras importantes aplicaciones. Las técnicas de caracterización funcionan aplicándole un estímulo a la muestra del material que se está estudiando y dicho estímulo genera una reacción o respuesta, la cual puede ser medida. En general, las técnicas de caracterización se pueden dividir en dos grupos:

- La muestra induce un cambio en el estímulo original de la técnica de caracterización, y éste cambio es medido. Por ejemplo: microscopía óptica y difracción de Rayos X.
- La muestra recibe un estímulo externo y como consecuencia se genera una señal secundaria, la cual es medida. Por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido.

Para determinar la técnica a emplear, es importante saber qué es lo que buscamos o que propiedad del material necesitamos saber o medir.

Microscopía electrónica

Los microscopios electrónicos fueron desarrollados por la necesidad de ver cosas más pequeñas de las que podían ser analizadas por microscopía óptica, [55] debido principalmente a sus limitantes:

- La longitud de onda fija de la luz; sólo puede tomar los valores del espectro visible.
- El valor de la apertura numérica de las lentes ópticas, el cual no es tan fácilmente modificable.

Para la caracterización de materiales de una manera más detallada, el microscopio óptico (MO) ha sido reemplazado por dos instrumentos más potentes: el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB) [47]. En la figura 49 podemos observar las principales características del MO, MET y MEB.

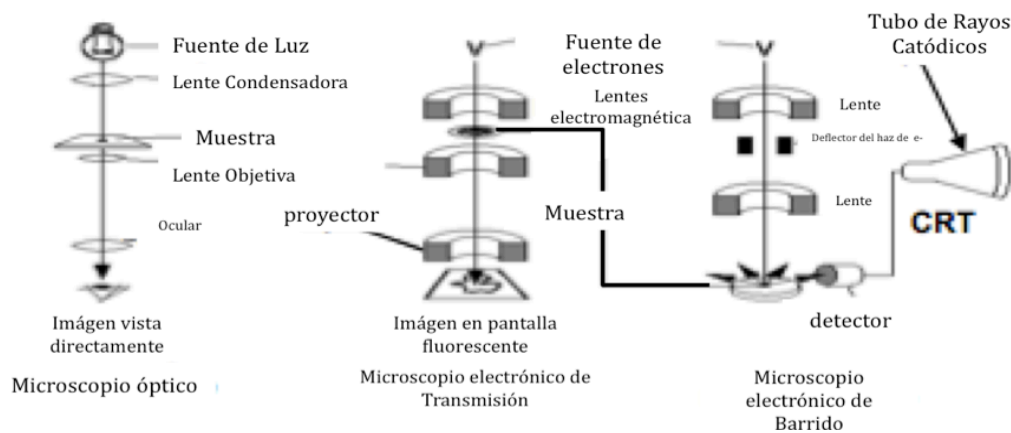


Figura 49 Imagen representativa de las principales características y similitudes que existen en la microscopía óptica y electrónica.

Fue en 1931 cuando el científico alemán Ernst Ruska bajo el tutelaje del Dr. Max Knoll construyó el primer microscopio electrónico (de transmisión), luego del descubrimiento del efecto que tiene el campo magnético en una bobina a

través de la cual pasa una corriente eléctrica, y que luego se utilizó como el concepto básico para construir una lente para electrones [47]. En palabras más sencillas a este científico se le ocurrió que con electrones, al acelerarlos, podría obtener haces de electrones con longitudes de onda variables y que podrían obtenerse valores más pequeños a los de la longitud de onda de la luz visible, esto basado en el principio de la naturaleza dual de las partículas, postulado por De Broglie; y que esto nos permitiría ver y estudiar cosas más pequeñas que las que podían estudiarse con microscopía óptica. Otra de las ventajas postuladas es que haciendo uso de lentes electromagnéticas el haz de electrones no tiene interacción alguna con la lente. La importancia de tener el control sobre la longitud de onda radica en que tanto en la microscopía óptica como electrónica, la resolución está directamente afectada por esta, a menores longitudes de onda tendremos resoluciones más pequeñas.

Tabla V *Ventajas de la microscopía electrónica sobre la microscopía óptica [47]*

EQUIPO	RESOLUCIÓN	MAGNIFICACIÓN	PROF. DE CAMPO
MO	≈0.2 mm	4X-1400 X	0.5 mm
MEB	≈1.5 nm	10X-500 KX	30 mm
MET	≈0.07 nm	50X-10 ⁶ X	

Las lentes electromagnéticas son pieza fundamental para el funcionamiento de un microscopio electrónico, son electroimanes que están formados por un solenoide o bobina de cobre muy bien comprimida, por la cual pasa una corriente eléctrica constante. El solenoide está alojado dentro de un contenedor de metal en forma de anillo, el cual posee una hendidura o ranura en su cara interna, el flujo magnético y las líneas de fuerza se concentran en la ranura y en el centro del anillo, por lo que los electrones no tocan la lente y su velocidad no se ve afectada [56]. Los microscopios electrónicos cuentan con varios tipos de lentes, sin embargo los dos tipos principales de lentes electromagnéticas son:

- **Lente condensadora:** Su función es enfocar el haz a un punto menor a 10 nm.

- **Lente objetiva:** Su función es controlar el foco final del haz de electrones sobre la muestra, se considera la más importante, ya que el enfoque final es lo que determina la resolución.

Los microscopios electrónicos se pueden dividir en cuatro sistemas básicos, los cuales son [56]:

1. **Sistema de generación de electrones;** se refiere al cañón de electrones, este sistema define la generación del microscopio que se esté utilizando. MEB y MET mas antiguos utilizan filamentos basados en energía térmica (*termo-iónicos*), pueden ser de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB_6); los microscopios electrónicos de última generación utilizan un filamento de emisión de campo, su diseño consiste en una unión de tipo Schottky que no es más que la unión de un metal con un aislante [56].
2. **Sistema de iluminación;** este sistema se compone de las lentes electromagnéticas y aperturas [56].
3. **Sistema de vacío;** consta de tres tipos de bombas que son necesarias para generar el ultra alto vacío dentro de la columna del microscopio y de la cámara donde se coloca la muestra. Primero se encuentra la bomba rotatoria que genera un vacío de $\approx 10^{-2}$ Pa, al llegar a esta medida de vacío, se enciende la bomba turbomolecular que generará un vacío de $\approx 10^{-5}$ - 10^{-7} Pa, y por último se enciende la bomba IGP (Ion Getter Pump), la cual consiste en una placa de Ti, que se carga al aplicarle una diferencia de potencial y empieza a atraer hacia sí misma cualquier ión, átomo o molécula que haya quedado dentro de la cámara, ésta última nos permite llegar a un vacío de $\approx 10^{-9}$ Pa [56].
4. **Sistema de detectores;** Detectores que colectan las señales producidas al interactuar el haz de electrones con la materia [56].

Otra de las grandes ventajas de usar electrones sobre la luz visible, es que la interacción de los electrones con la materia produce una gran cantidad de señales secundarias; señales que pueden utilizarse para realizar una caracterización mucho más completa de la muestra. Estas señales emitidas en un microscopio electrónico (figura 50) se deben a los electrones que son dispersados en diferentes formas, y se pueden dividir, en general, en dos grupos [47]:

- **Dispersados elásticamente:** No hay pérdida de energía.
- **Dispersados inelásticamente:** Si hay pérdida de energía.

En el inciso *a* de la figura 50 observamos las señales que son producidas por los electrones que interactúan con la superficie de la muestra y en el inciso *b* las que son producidas por los electrones que logran atravesarla, es decir, por los electrones transmitidos.

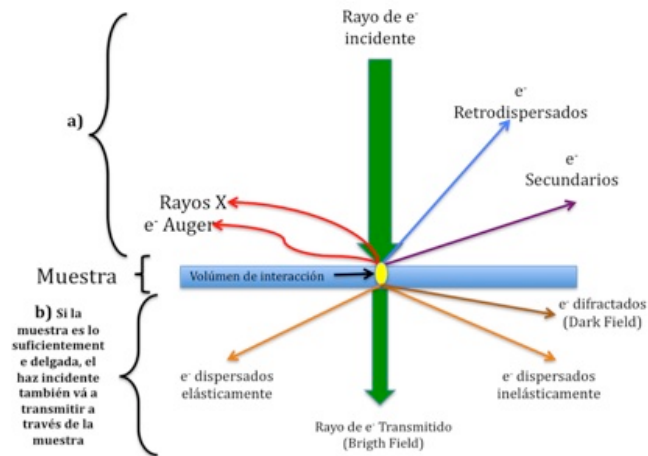


Figura 50 Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con un sólido.

Electrones secundarios (ES): Son aquellos electrones que son expulsados por la muestra con una baja energía (~ 50 eV), son producto de colisiones inelásticas de los electrones del haz con los electrones de los átomos de la muestra; generalmente solo son generados, aproximadamente de los primeros 10 nm de la superficie de la muestra, por lo que se les considera una señal que

nos muestra, primordialmente, las características superficiales de la muestra [47].

Electrones retrodispersados (ERD): Son los electrones que sufren colisiones elásticas con los núcleos de los átomos (dispersión de Rutherford) de la muestra y salen disparados con la misma energía con la que entraron. Su energía se conserva, pero sufren un cambio en el momentum. Están relacionados con el número atómico (Z) de los átomos presentes en la muestra, a mayor Z , mayor número de ERD son generados [47]. Esto se debe a que la probabilidad de generación de un ERD está ligada directamente con la sección transversal de Rutherford, y esta depende de manera directamente proporcional con Z^2 , como se puede apreciar en la ecuación 17.

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\lambda_R Z^2}{64\pi^4 a_0 \left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \left(\frac{\theta_0}{2}\right)^2 \right]^2} \quad (17)$$

Donde σ es la sección transversal de Rutherford, Ω es el ángulo sólido, λ_R es la longitud de onda relativista de los electrones, a_0 es el radio de Bohr y θ es el ángulo al que los electrones son dispersados.

Electrones Auger y Rayos X: Cuando un electrón del haz incidente choca con un electrón de las capas más cercanas al núcleo de un átomo de la muestra y lo expulsa, dicho átomo para regresar a su estado basal tendrá que bajar un electrón de una capa mas externa, en este proceso de relajación se emitirá un Rayo X o un electrón Auger. Los elementos más pesados son más propensos a emitir Rayos X y los más ligeros son más propensos a emitir electrones Auger [47].

Microscopio electrónico de transmisión (MET)

El MET es una de las herramientas más utilizadas en la caracterización de nanoestructuras, ya que podemos obtener información de la morfología de nuestra muestra, a través de imágenes; información de su cristalografía, a través de estudios de difracción de electrones; e información acerca de su composición química, mediante estudios de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés) o de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS por sus siglas en inglés); entre otras técnicas adicionales que nos ofrecen mayor información de la muestra analizada. Es una excelente herramienta que aprovecha una gran cantidad de las señales secundarias producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra, que pueden ser partículas o alguna radiación característica, y que nos permiten obtener una gran cantidad de información de la muestra analizada [56].

En un MET un haz de electrones es enfocado y se hace incidir en una muestra con un espesor no mayor a los 200 nm y un diámetro de 3 mm; en la figura 19 se muestra de manera esquemática un diagrama de un MET, donde se puede observar la localización de la muestra y las principales lentes. Dentro de sus principales características es que este tipo de equipos pueden trabajar con un voltaje de aceleración que vá desde los 80 kV hasta los 300 kV, de manera más común; sin embargo existen equipos que incluso pueden llegar a 400 kV [47]; y muy recientemente se pueden encontrar equipos que trabajan a 30 kV y 60 kV. La resolución que se puede obtener puede ser de hasta 0.07 nm en modo de TEM, y de 0.14 nm en modo de STEM, para los equipos convencionales; sin embargo los avances más recientes en microscopía electrónica involucran el desarrollo de correctores para las distintas aberraciones de las lentes electromagnéticas, lo que ha empujado estas resoluciones a valores cercanos a los 50 pm.

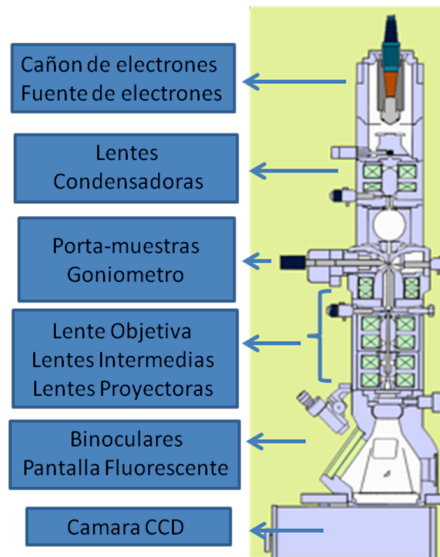


Figura 51 Diagrama esquemático de un MET.

El MET nos permite hacer uso de otras técnicas secundarias para detectar las señales producidas por los electrones transmitidos.

- BF (Bright Field): Imagen de campo claro que se produce debido al gran número de interacciones elásticas (electrones-núcleos), en este modo de análisis, la principal fuente de contraste proviene de las diferencias en masa y en cristalografía que se presentan en las muestras analizadas [47,56].
- HRTEM (High Resolution TEM): Las imágenes de alta resolución son producto de la diferencia en fase que se observa en los electrones del haz al interactuar con un cristal. Son, básicamente, patrones de interferencia producidos por la diferencia en fase generada en el haz de electrones por la presencia de las columnas atómicas en los cristales [47,56].
- STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy): Se produce una imagen de un espécimen transparente a electrones utilizando un barrido con los electrones de alta energía del MET, de manera análoga a la técnica del MEB, y recolectando los electrones dispersados a diferentes ángulos con diferentes tipos de detectores [47,56].

- EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy): Es una metodología analítica, que es posible gracias al evento primario que ocurre cuando los electrones del haz incidente chocan con los electrones de las capas más internas de los átomos y logran expulsarlos, el electrón del haz incidente transfirió parte de su energía para expulsar al electrón del átomo, la energía perdida es característica del átomo de la muestra, en ese instante también se producen los electrones Auger y los Rayos X pero éstos son eventos secundarios, y son detectados por otras técnicas [47,56].
- EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy): Esta técnica complementa el MET para proporcionar datos cualitativos y semicuantitativos de la composición química de la muestra [47,56].
- Difracción de Electrones: Nos proporciona un patrón de difracción en la pantalla fluorescente que corresponde al área iluminada de la muestra por el haz de electrones, la gran ventaja es que el patrón de difracción de electrones es completamente equivalente al patrón de difracción de Rayos-X de la muestra [40,56].

Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia por absorción óptica se basa en la medición de la Transmitancia, T_0 , de la Absorbancia, A , de las soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de b en cm. Normalmente la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la Ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (18)$$

donde A es la absorbancia, T la transmitancia, P_0 es la potencia radiante incidente, P es la potencia radiante transmitida, ϵ es la absortividad molar, b es la longitud de trayectoria de la muestra y c es la concentración del absorbente [57]. La limitante de esta ley es que solo describe el comportamiento de absorción de medios que contienen concentraciones de analito relativamente bajas [57].

Ultravioleta-visible-cercano infrarrojo (UV-VIS-NIR)

En espectroscopia UV-Vis-NIR se irradia con luz de energía suficiente (150-3300 nm) como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de mayor energía, es por eso que esta técnica nos ofrece información sobre la estructura electrónica de especies atómicas o moleculares. Esta técnica se aplica principalmente a moléculas disueltas en solventes [57].

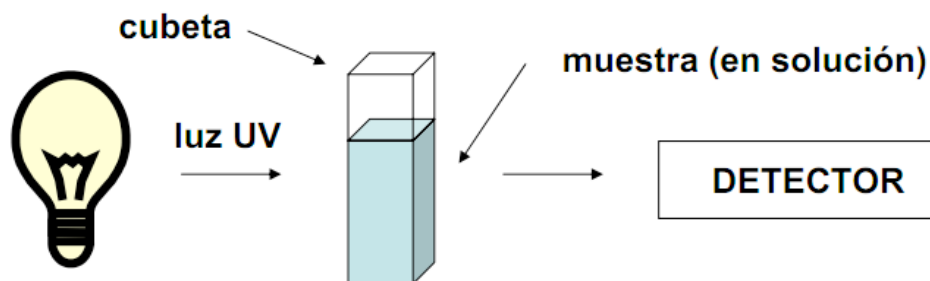


Figura 52 Representación esquemática de la técnica de espectroscopia del UV-VIS-NIR

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes [57]: fuentes, selectores de longitud de onda, recipientes para a muestra, transductores de radiación, procesadores de señal y dispositivos de lectura.

Entre las principales características de esta técnica se encuentra que es una prueba no destructiva, la muestra debe absorber en el rango visible e infrarrojo cercano y ésta debe encontrarse disuelta en un solvente [57].

Los resultados que nos genera esta técnica se presentan en gráficos de absorbancia, reflectancia o porcentaje de transmitancia contra longitud de onda, que para fines más prácticos de este trabajo serán ampliamente descritos en la sección de discusión de resultados.

Transformada de Fourier-Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

FT-IR es una de las pocas técnicas que existen que nos proveen información acerca del enlace químico del material que se está estudiando, es una prueba no destructiva, comúnmente usada para el análisis de líquidos, y con el uso de métodos alternativos, también se puede usar para analizar sólidos y películas delgadas [47]. La región del mediano infrarrojo, de 2.5×10^{-6} a 25×10^{-6} m (4000 a 400 cm^{-1}) es donde se encuentra la mayoría de los modos

fundamentales de vibración, y es la región de mayor utilidad a la hora caracterizar materiales [47].

El objetivo principal de la espectrometría de IR es determinar cambios en la intensidad de un haz de radiación infrarroja como una función de la longitud de onda o de la frecuencia después de que este interactúa con la muestra. La pieza central de la mayoría de los equipos es un espectrofotómetro de IR. Su función es dispersar la luz de una fuente de IR de banda ancha y medir su intensidad en cada frecuencia. Nos proporciona información de la estructura molecular, dinámica del compuesto y ambiente del compuesto [47].

La radiación infrarroja usualmente excita las moléculas a estados energéticos vibracionales mayores y es particularmente útil para determinar grupos funcionales. La complejidad de un espectro IR permite su uso para identificar sustancias ya que se transforma en una especie de “huella digital” del compuesto, por otra parte la identificación de ciertas bandas características brinda información sobre la presencia de grupos funcionales [57].

La frecuencia exacta de una transición para un enlace determinado va a depender entre otras cosas de la fuerza del enlace y de la masa de los átomos en los extremos del enlace [57].

Los resultados generados por esta técnica son presentados en gráficas de intensidad contra energía, o frecuencia o longitud de onda o número de onda, que para fines prácticos se presentarán más a detalle en la sección de discusión de resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Weigang Lu, Jiye Fang, Kevin L. Stokes and Jun Lin. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 11798-11799.
- [2] James E. Murphy, Matthew C. Beard, Andrew G. Norman, S. Phillip Ahrenkiel, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micić, Randy J. Ellingson, and Arthur J. Nozik. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 3241-3247.
- [3] Nonto Ziqubu, Karthik Ramasamy, Pullabhotla. V. S. R. Rajasekhar, Neerish Revaprasadu, and Paul O'Brien. *Chem. Mater.* 2010, **22**, 3817-3819.
- [4] T. J. Zhu, X. Chen, X. Y. Meng, X. B. Zhao and J. He. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10** (8), 3727-3731.
- [5] Hyunsung Jung, Deok-Yong Park, Feng Xiao, Kyu Hwan Lee, Yong-Ho Choa, Bongyoung Yoo, and Nosang V. Myung. *J. Phys. Chem C*. 2011, **115**, 2993-2998.
- [6] Nanotechnology© 2009 Jeremy Ramsden & Ventus Publishing ApS ISBN 978-87-7681-418-2
- [7] Vardhan Bajpai, Liming Dai, and Toshiyuki Ohashi. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, pp 5070-5071.
- [8] Jose Ruben Morones, Jose Luis Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B Kouri, Jose Tapia Ramírez and Miguel Jose Yacaman. *Nanotechnology*. 2005, **16**, 2346-2353.
- [9] Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications. Guozhong Cao, University of Washington, USA. Reprinted in 2006.
- [10] Metallopolymer Nanocomposites, A.D. Pomogalio, V.N. Kestelman
- [11] Toru Wakihara, Ryuma Ichikawa, Junuchi Tatami, Akira Endo, Kaname Yoshida, Yukichi Sasaki, Katsutoshi Komeya, and Takeshi Meguro. *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 955-958.
- [12] Gang Xiao, John R. Grace, and C. Jim Lim. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011.
- [13] N. Saito, N. Maeda, H. Sugimura, and O. Takai. *Langmuir*. 2004, **20** (13), 5182-5184.
- [14] Yi-Chia Chou, Wen-Wei Wu, Lih-Juann Chen, and King-Ning Tu. *Nano Lett.* 2009, **9** (6), 2337-2342.
- [15] Yi-Chia Chou, Wen-Wei Wu, Chung-Yang Lee, Chun-Yi Liu, Lih-Juann Chen, and King-Ning Tu. *J. Phys. Chem. C*. 2011, **115**, 397-401.
- [16] Shigeo Yoshii, Katzuya Nozawa, Kenji Toyoda, Nozomu Matzukawa, Akihiro Odagawa, and Ayumu Tsujimura. *Nano Lett.* 2011, **11**, 2628-2633.
- [17] Facundo Mattea, Angel Martin and Maria J. Cocero. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47** (11), pp 3900-3906
- [18] Fanhua Ma, Yu Wang, Junjun Wang, Shangfen Ding, Yefu Wang, and Shuli Zhao. *Energy & Fuels*. 2008, **22** (5), pp 3022-3028
- [19] Ruth B. Saunders, Enda McGlynn, and Martin O. Henry. *Crystal Growth & Design*. 2011, **11** (10), pp 4581-4587
- [20] Mark A. De Rosch, William C. Trogler. *Inorg. Chem.*, 1990, **29** (13), 2409-2416
- [21] Nathan A. Carrington and Zi-Ling Xue. *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40** (5), 343-350
- [22] D. Volpati, A. E. Job, R. F. Aroca, and C. J. Constantino. *J. Phys. Chem. B*. 2008, **112** (13), pp 3894-3902.
- [23] Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi, and Shin-ichi Nakao. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36** (10), pp 4217-4223.
- [24] Introducción a la física del estado sólido. Charles Kittel, 3ª Edición, 1995. Ed. Reverté, S. A.
- [25] Solid State Physics. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Cornell University. Brooks/Cole. Cengage Learning 1976.
- [26] Química del Estado Sólido, Lesley Smart y Elaine Moore. 1995 por Adison-Wesley Iberoamericana. ISBN 0-201-62582-2
- [27] A. P. Alivisatos. *Science*, 1996, 271, No. 5251, 933-937.

- [28] Kateřina Kůsová, Ondřej Cibulka, Kateřina Dohnalová, Ivan Pelant, Jan valenta, Anna Fučíková, Karel Židek, Jan Lang, Jiří English, Pavel Matějka, Petr Štěpánek, and Snežana Bakardjieva. *ACS Nano*, 2010, **4** (8), pp 4495-4504.
- [29] James W. Grebinski, Katherine L. Richter, Jing Zhang, Thomas H. Kosel, and Masaru Kuno. *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, pp 9745-9751.
- [30] JCPDS # 38-1435
- [31] JCPDS # 78-1905
- [32] JCPDS # 78-1904
- [33] JCPDS # 77-0246
- [34] JCPDS # 08-0028
- [35] JCPDS # 02-1132
- [36] JCPDS # 40-0893
- [37] JCPDS # 22-0397
- [38] E. Lifshitz, M. Bashouti, V. Kloper, A. Kigel, M. S. Eisen, and S. Berger. *Nano Letters*, 2003, **3**, 857-862.
- [39] William W. Yu, Joshua C. Falkner, Bertram S. Shih, and Vicki L. Colvin. *Chem. Mater.* 2004, **16**, 3310-3322.
- [40] <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html>
- [41] http://www.cormiquim.cl/public_html/web/noticias.php?id=14
- [42] ASM handbook , Volume 3, Alloy Phase Diagrams
- [43] Frank W. Wise. *Acc. Chem. Res.* 2000, **33** (11), pp 773-780
- [44] Taleb Mokari, Minjuan Zhang, and Peidong Yang. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 9864-9865.
- [45] Genqiang Zhang, Xiaoli Lu, Wei Wang, and Xiaoguang Li. *Chem. Mater.* 2007, **19**, pp 5207-5209.
- [46] Y. Yang, S. C. Kung, D. K. Taggart, C. Xiang, F. Yang, M. A. Brown, A. G. Güell, T. C. Hemminger, and R. M. Penner. *Nano Letters*. 2008, **8** (8), pp 2447-2451.
- [47] Encyclopedia of materials characterization. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr. Shaun Wilson. Butterworth-Heinemann 1992.
- [48] Principios de análisis instrumental. Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler. Cengage Learning, 6ª Edición.
- [49] Transmission Electron Microscopy. David b. William and C. Barry Carter. Kluwer Academic/Plenum Publishers 1996.
- [50] JCPDS # 44-0872 Pb
- [51] Ghada I. Koleilat, Larisa Levina, Harnik Shukla, Stefan H. Myrskog, Sean Hinds, Andras G. Pattantyus-Abraham, and Edward H. Sargent. *ASCNano*. 2008, **2** (5), pp 833-840.
- [52] Christopher M. Evans, Meagan E. Evans, and Todd D. Krauss. *J. Am. Chem. Soc.* 2010.
- [53] Kyung-Sang Cho, Dimitri V. Talapin, Wolfgang Gaschler, and Christopher B. Murray. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 7140-7147
- [54] JCPDS # 79_0736 Te
- [55] JCPDS # 02_0368 PbCl
- [56] D. A. Dholakia, G. K. Solanki, S. G. Patel, and M. K. Agarwal. *Scientia Iranica*. 2003, **10** (4), 373-382.
- [57] Materials Science and Engineering: An Introduction. William D. Callister, Jr. 7th Ed. 2007, John Wiley & Sons, Inc.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pág.
Tabla I	Diseño de experimentos	30
Tabla II	Cantidades usadas en gr y mL de las sustancias utilizadas para cada experimento	32
Tabla III	Promedio de composición química de nanopartículas de PbTe obtenidos mediante análisis semicantitativo de EDXS	47
Tabla IV	Resultados de absorción óptica a los dos minutos de tiempo de crecimiento	63
Tabla V	Ventajas de la microscopía electrónica sobre la microscopía óptica [49]	76

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación	Pág.
(1) Ecuación de Kelvin para la solubilidad de una nanopartícula	4
(2) Relación para calculo de probabilidad de impurezas	4
(3) Aproximación de Poisson a la distribución binomial para calculo de probabilidad de impureza	5
(4) Energía de sub-bandas (nivel energético n)	5
(5) Radio de Bohr	5
(6) Energía superficial	6
(7) Energía superficial para cada átomo en una superficie singular	7
(8) Ecuación de Young-Laplace	8
(9) Ecuación que representa el cambio en el potencial químico de un átomo trasladándose de una superficie esférica de radio R_1 hacia una de radio R_2	9
(10) Ecuación que representa el cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida	13
(11) Ecuación que representa el cambio en la energía de volumen libre	14
(12) Energía superficial (Interfacial)	14
(13) Cambio total del potencial químico para la formación de núcleos	14
(14) Tamaño crítico	15
(15) Energía libre crítica	15
(16) Ecuación para calcular el band gap óptico [54]	62
(17) Sección transversal de Rutherford	79
(18) Ley de Beer	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
CAPÍTULO 1	
1 Ejemplos de morfologías de nanoestructuras. a) nanopartícula, b) nanobastón y c) nanocubos	3
2 Representación esquemática de la formación de dos nuevas superficies al romper un sólido rectangular en dos piezas	7
3 Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe; a) Sinterizadas, b) Crecimiento de nanopartículas por el mecanismo de Ostwald ripening y c) Aglomeración.	8
4 Representación esquemática del proceso de estabilización a) estérico, b) electrostático, c) y d) electrostérico	10
5 Representación esquemática de la adsorción del polímero en la superficie sólida; a) formando enlaces y b) adsorción física débil.	12
6 Representación esquemática del cambio en la energía de volumen libre [9].	15
7 Representación esquemática del proceso de nucleación y subsecuente crecimiento [9]	15
8 Imagen representativa de la energía de banda prohibida, Band gap (E_g)	18
9 Representación esquemática de E_g/kBT , cuando $T > 0K$	19
10 Representación esquemática de a) transición óptica directa y b) transición óptica indirecta	20
11 Imágenes representativas de dispositivos basados en materiales semiconductores: a) transistor, b) conmutador, c) diodo, e) celda fotovoltaica, f) detector y g) termistor.	21
12 Representación esquemática de la densidad de estados en una banda de un semiconductor en función de su dimensión.	22
13 Imagen del mineral altaite como se encuentra en la naturaleza incrustado en roca.	23
14 Representación esquemática de la estructura tipo sal de roca NaCl [35].	25
15 Diagrama de fases binario para el telurio de plomo PbTe [35].	25
CAPÍTULO 2	
16 Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de PbTe	32
17 Microscopio electrónico de transmisión FEI Titán G2 80-300	35
18 espectrómetro Varian Cary 5000, UV-Vis-NIR	36
19 Espectrómetro Nicolet FT-IR	37
CAPÍTULO 3	
20 Espectros de IR correspondientes a la reacciones I, II y III; a) TOPTe, b) Oleato de plomo y c) Nanopartículas de PbTe.	39
21 Patrón de difracción de electrones de nanopartículas de PbTe y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción y de la tarjeta JCPDS 38-1435 [30].	40
22 Imágenes de MET que muestran por fila diferentes tiempos de crecimiento; A (2.3 min), B (10 min), C (20 min), D (60 min) y E (120 min). Para cada fila corresponden tres imágenes en orden de magnificación decreciente de izquierda a derecha.	41
23 Distribución de tamaño de nanopartícula para los diferentes tiempos de crecimiento; 2.3 min, 6.3 min, 10 min, 20 min y 60 min.	42
24 Imágenes de MET donde se muestra el mecanismo de relajación superficial Ostwald ripening a diferentes tiempos de crecimiento; a) 60 min, b) y c) a 120 min	43

Figura		Pág.
25	Imágenes de MET a distintas magnificaciones que muestran la formación de aglomerados de nanopartículas de PbTe después de los 60 minutos de tiempo de crecimiento.	43
26	Resultados de EDXS obtenidos mediante MET. a) Imagen de HAADF para análisis de EDXS de área selecta, inserto correspondiente al patrón de difracción de la misma zona y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del mismo contra las de la tarjeta JCPDS 44-0872 para plomo cristalino, b) Espectro de composición correspondiente al área selecta	44
27	Imágenes de MET, a) acercamiento a los aglomerados de átomos de Pb0 a los 2 min de tiempo de crecimiento, b) a los 10 min de tiempo de crecimiento.	46
28	Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 1:1.	48
29	Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 3:1	48
30	Imágenes de MET de nanopartículas de PbTe y resultados de EDXS de experimentos con la relación Pb/Te 1:3.	49
31	Imágenes de MET de una nanopartícula de PbTe y sus resultados de EDXS . La nanopartícula corresponde al experimento con la relación Pb/Te 1:3 y 0.26M.	50
32	Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:1 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065 M, c) y d) a 0.26 M.	51
33	Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:1 a los 10 y 12 minutos de tiempo de crecimiento, respectivamente. a) con 0.065M y b) 0.26M	52
34	Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 3:1 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065M, c) y d) a 0.26M.	54
35	Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 3:1 a los 10 y 12 minutos de tiempo de crecimiento respectivamente. a) corresponde a 0.065M y b) a 0.26M.	55
36	Nanopartículas de PbTe relación Pb/Te 1:3 a 2 minutos de tiempo de crecimiento. a) y b) corresponden a 0.065M, c) y d) a 0.26M.	57
37	Resultados de EDXS obtenidos mediante MET. a) Imagen de HAADF para análisis de EDXS de área selecta, inserto correspondiente al patrón de difracción de un monocristal de Te y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del mismo contra las de la tarjeta JCPDS 79-0736 para plomo Te con sistema hexagonal y parámetros de red a 4.456 Å y c 5.921 Å, b) Espectro de composición correspondiente al área selecta.	58
38	Imagen de MET de nanopartículas de PbCl formadas a los 10 minutos de tiempo de crecimiento en la reacción con 0.065 M, su patrón de difracción en la parte superior derecha de la imagen y tabla de comparación de distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción y de la tarjeta JCPDS 02-0368 [55] para PbCl	59
39	Imagen de MET de nanopartículas de PbTe con la relación Pb/Te 1:3 a los 12 minutos de tiempo de crecimiento.	60
40	Imágenes de MET correspondientes al experimento N° 1	61
41	Distribución de tamaño para nanopartículas de PbTe sintetizadas bajo las condiciones de reacción del experimento 1 (1.5Pb/1Te, 3AO/1Pb, 10 min de tiempo de crecimiento).	61
42	Nanopartículas de PbTe dispersas en TCE a diferentes relaciones de Pb/Te; a) 3:1, b) 1:1 y c) 1:3.	62
43	Espectros de IR correspondientes a nanopartículas de PbTe después de la extracción de agentes orgánicos (Negro) y Oleato de plomo (rojo).	64
44	Imágenes de HAADF adquiridas en un TEM con un corrector de aberraciones para el estudio de la capa del agente protector	65
45	Perfil de composición de una nanopartícula de PbTe utilizando EELS y EDXS. a) Imagen de HAADF de la nanopartícula sobre la que se incidió el haz de electrones para obtener el perfil de composición, b) Perfil de composición para los elementos Pb, Te, C y O de la nanopartícula de PbTe.	66

Figura	Pág.
46 Representación esquemática de los sucesos al momento de la inyección del TOPTe en el oleato de plomo a una temperatura de 130°C. a) Núcleo de PbTe y b) Formación de Pb metálico y Te metálico.	68
47 Representación esquemática de las especies que son fuertemente atraídas por los núcleos de PbTe formados (átomos de Pb y Te metálico y moléculas de oleato de plomo).	68
48 Representación esquemática de las nanopartículas formadas con radio (r) y estabilizadas por el oleato de plomo.	69

APÉNDICE “A”

49 Imagen representativa de las principales características y similitudes que existen en la microscopía óptica y electrónica.	75
50 Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con un sólido.	78
51 Diagrama esquemático de un MET	81
52 presentación esquemática de la Técnica de espectroscopía del UV-VIS-NIR.	84